

Université de Montréal

**Films minces de copolymères à blocs supramoléculaires et
photosensibles**

par

Josué Grosrenaud

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales en vue de l'obtention
du grade de maître ès sciences (M.Sc.) en chimie

Août 2015

© Josué Grosrenaud, 2015

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé :

Films minces de copolymères à blocs supramoléculaires et photosensibles

Présenté par :
Josué Grosrenaud

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Julian Zhu, Président-rapporteur
Christian Pellerin, directeur de recherche
C. Géraldine Bazuin, co-directrice
Robert E. Prud'homme, membre du jury

Résumé

La technique de trempage («dip-coating») est un procédé rapide et efficace pour former des films minces de copolymères à blocs (CPB) d'épaisseur et de nano-morphologies variées. Très peu d'études ont toutefois porté sur le trempage des CPB supramoléculaires et/ou photosensibles. Le trempage du CPB poly(styrène-b-4-vinyl pyridine) (PS-P4VP) a premièrement été étudié avec des petites molécules (PM) d'acide 1-naphtoïque (NCOOH) et de 1-naphtol (NOH) capables de former des ponts hydrogène (ponts H) avec le bloc P4VP dans 4 solvants (tétrahydrofurane (THF), p-dioxane, toluène et chloroforme). Le ratio d'incorporation (RI) molaire PM/VP dans les films trempés augmente avec la vitesse de retrait mais sa variation dépend fortement du solvant et de la PM utilisés.

Le RI et la morphologie des films minces dépendent de la possibilité (ou non) du solvant à former des ponts H avec la PM et de sa sélectivité au bloc de PS menant (ou non) à des micelles de P4VP/PM en solution dont la rigidité influence l'état cinétique du système en film mince. La dépendance en une courbe en V de l'épaisseur des films en fonction la vitesse de retrait définit deux régimes, nommés régimes capillaire et de drainage. Ces régimes influencent différemment le RI et la morphologie finale.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux complexes de PS-P4VP avec des azobenzènes (AB) photosensibles, le 4-hydroxy-4'-butyl-azobenzène (BHAB) et le 4-hydroxy-4'-cyano-azobenzène (CHAB). Ces AB peuvent non seulement former des ponts H avec le bloc P4VP mais aussi s'isomériser entre les formes trans et cis sous illumination. Les expériences avec PS-P4VP/BHAB dans le THF et le toluène ont révélé que l'irradiation pendant le trempage permet de provoquer une transition entre les morphologies sphérique et cylindrique à basses vitesses de retrait. Ces transitions sont expliquées par l'augmentation du ratio molaire BHAB/VP pris dans les films sous illumination et par le plus grand volume des isomères BHAB-cis par rapport aux BHAB-trans. L'irradiation permet également de moduler l'épaisseur des films sans égard à la présence des AB.

Finalement, des solutions de PS-P4VP/CHAB et PS-P4VP/BHAB dans le THF avec un CPB de masse molaire plus élevée ont été étudiées afin de comprendre l'effet d'un temps de demi-vie plus court de l'AB et de la présence de micelles en solution. Le photocontrôle morphologique perd de son efficacité avec le CHAB car l'augmentation du RI de CHAB dans les films illuminés par rapport aux films non irradiés est moins prononcée que pour les complexes de BHAB. Le choix du PS-P4VP est également important puisque la présence de micelles dans les solutions de THF du PS-P4VP(36,5k-16k), même si elle n'influence pas les RI BHAB/VP, fige davantage la morphologie sphérique en solution par rapport à une solution non-micellaire de PS-P4VP(24k-9,5k), limitant les possibilités de transition morphologique.

Mots-clés : Trempage, films minces, auto-assemblage, poly(styrène-b-4-vinyl pyridine), copolymères à blocs supramoléculaires, azobenzènes, copolymères à blocs photosensibles.

Abstract

Dip-coating is a rapid and efficient method for forming thin films of block copolymers (BCPs) of various thicknesses and nano-morphologies. However, very few studies focused on dip-coating of supramolecular and/or photosensitive BCPs. Dip-coating of poly(styrene-*b*-4-vinyl pyridine) (PS-P4VP) BCPs was first studied using the small molecules (SM), 1-naphthoic acid (NCOOH) and 1-naphthol (NOH), which can form hydrogen bonds with the P4VP block, in four different solvents [tetrahydrofuran (THF), p-dioxane, toluene and chloroform]. The uptake molar ratio, SM/VP, in the thin films generally increases with the dip-coating rate, but its variation is strongly dependent on the solvent and the PM used.

More specifically, the uptake ratio as well as the morphology of the dip-coated thin films depend on the ability (or lack thereof) of the solvent to form hydrogen bonds with the SM and its selectivity towards the PS block, which leads (or does not lead) to micellar P4VP/PM solutions, where the rigidity of the micellar cores influences the kinetic state of the dried thin film. The dependence of film thickness on the dip-coating rate, which is V-shaped, defines two regimes, termed capillarity and draining. These regimes influence the uptake ratio and final morphologies differently.

Subsequently, we investigated a relatively low molecular weight PS-P4VP (24k-9,5k), which does not form micellar solutions in THF, complexed with two photosensitive azobenzene (AB) small molecules, namely 4-hydroxy-4'-butyl-azobenzene (BHAB) and 4-hydroxy-4'-cyano-azobenzene (CHAB). These ABs not only can form hydrogen bonds with the P4VP block but can also isomerize between *trans* and *cis* forms under illumination. Experiments with PS-P4VP/BHAB in THF (non-micellar) and toluene (micellar) showed that irradiation during dip-coating provokes a transition from spherical to cylindrical morphology at low dip-coating rates not observed in the dark. This transition is explained by the increase in the BHAB/VP uptake ratio under illumination and by the larger volume of the BHAB *cis* form relative to BHAB *trans* isomers. Irradiation also increases the film thickness, even without AB present, which is attributed to a heating effect. Thus, the combination of in-situ irradiation

with dip-coating has been shown to be a useful and simple method for external control of photosensitive thin film patterns.

Finally, THF solutions of PS-P4VP/CHAB and PS-P4VP/BHAB with the low molecular weight BCP (non-micellar) and a BCP of higher molecular weight (36,5k-16k, micellar) were investigated to understand the effect of shorter (CHAB) vs. longer (BHAB) AB half-life and the presence or not of micelles in solution. The morphological photocontrol loses some of its effectiveness with CHAB, as shown by the less pronounced increase in uptake ratio of CHAB compared to BHAB in the illuminated films relative to non-irradiated films dip-coated from THF solutions. The presence of micelles does not influence the (BHAB/VP) uptake ratio, but it slows down the morphological evolution in the drying films, as shown by the freezing in of greater spherical morphological character compared to the non-micellar solution, thereby limiting the possibilities of a morphological transition.

Keywords : Dip-coating, thin films, self-assembly, supramolecular poly(styrene-*b*-4-vinyl pyridine) block copolymers, azobenzene, photosensitive block copolymers.

Remerciements

Je tiens premièrement à remercier mon directeur de recherche, le professeur Pellerin, et ma co-directrice de recherche, le professeur Bazuin, pour m'avoir supervisé dans cette Maîtrise de recherche à l'Université de Montréal, pour leurs efforts d'avoir dirigé le projet et toujours pris le temps de bien me conseiller, ainsi que pour les opportunités d'avoir pu présenter mes travaux à plusieurs conférences au Canada. J'ai acquis beaucoup de connaissances et de pratique durant ces deux années de recherche, qui me seront très utiles dans mes futurs projets.

Je tiens particulièrement à remercier Jaana Vapaavuori, sans qui cette Maîtrise se serait déroulée d'une toute autre façon. Merci pour tes très bonnes connaissances en photo-physique et autres que tu as pu me transmettre à travers ce projet de recherche, ainsi que les bons moments que l'on a pu passer ensemble. Bon courage dans la suite de ta recherche. Ainsi que Hu Zhu, qui m'a beaucoup aidé lors de mon arrivée, je te souhaite bon succès dans l'écriture de ta Thèse de doctorat.

Je remercie également tous les autres membres et stagiaires des groupes Pellerin, Bazuin et Prud'homme que j'ai pu croiser durant ces deux années et avec qui j'ai passé de bons moments. Je pense à Ismo Heikkinen, Xin Wang, Xiaoxiao Wang, Katia Borozenko, Anna Gittsegrad, Nicolas Duport, Ximin Chen, Audrey Laventure, Frédéric Byette, Farah Hadji, Jérémie Bourotte, Tien Nguyen, Abbas Ghanbari et Zhida Wang. Une pensée également pour Clément Audubert du groupe Lebel, avec qui j'ai effectué ma première démonstration en CHM 1501. Je souhaite bon courage à tous les étudiants que j'ai pu avoir durant ce cours, dans l'obtention de leur baccalauréat de chimie. J'ai vraiment passé un bon trimestre en leur compagnie.

Je remercie aussi Pierre Ménard-Tremblay qui m'a précieusement aidé et formé dans l'utilisation d'instruments.

Je remercie finalement les membres du jury, les professeurs Zhu et Prud'homme, qui auront pris le temps de soigneusement corriger et évaluer mon mémoire.

Table des matières

Résumé	i
Abstract.....	iii
Remerciements	v
Table des matières.....	vi
Liste des figures.....	viii
Liste des tableaux.....	xvii
Liste des symboles et abréviations.....	xix
Chapitre I : Introduction	1
1.1 Auto-assemblage des copolymères à blocs	1
1.1.1 Origine de la nanoséparation de phases	1
1.1.2 Diagramme de phases en masse.....	3
1.1.3 Auto-assemblage en solution	5
1.1.4 Films minces trempés	7
1.2 Copolymères à blocs supramoléculaires	10
1.2.1 Effet de la complexation sur la morphologie.....	10
1.2.2 Impact de la vitesse de retrait en trempage.....	13
1.2.3 Influence du solvant sur la complexation	16
1.2.4 Exemples d'applications en films minces.....	17
1.3 Matériaux photosensibles	19
1.3.1 Propriétés des azobenzènes.....	19
1.3.2 Les azo-polymères	22
1.4 Objectifs et contenu du mémoire.....	28
Chapitre II : Partie expérimentale	31
2.1 Préparations des échantillons.....	31
2.2 Microscopie à force atomique (AFM)	34

2.3 Spectroscopie infrarouge-réflexion totale atténuée (ATR-IR)	34
2.4 Ellipsométrie.....	37
2.5 Spectroscopie UV-visible (UV-vis)	37
2.6 Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	38
2.7 Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	38
Chapitre III : Résultats et Discussion	40
3.1 Influence du solvant sur la morphologie et la composition des films minces supramoléculaires de PS-P4VP	40
3.1.1 Caractérisation des solutions	41
3.1.2 Composition des films minces trempés	42
3.1.3 Effets sur la morphologie des films minces trempés	49
3.2 Étude du photocontrôle de la morphologie de films minces trempés de PS-P4VP complexés à un azobenzène	55
3.2.1 Caractérisation des solutions	57
3.2.2 Épaisseur des films minces trempés avec et sans illumination.....	63
3.2.3 Effet de l'irradiation sur la composition des films minces trempés	68
3.2.4 Impact sur la morphologie observée.....	72
3.2.5 Illumination avant et après trempage.....	79
3.3 Étude de l'influence du temps de demi-vie des azobenzènes et de la masse molaire de PS- P4VP	82
3.3.1 Caractérisation des solutions	83
3.3.2 Épaisseur des films minces : comparaison entre les systèmes.....	86
3.3.3 Évolution de la composition des films minces	89
3.3.4 Conséquences sur la morphologie des films minces	92
Chapitre IV : Conclusion et perspectives	100
4.1 Conclusion.....	100
4.2 Perspectives	103
Bibliographie	106
Annexe.....	112

Liste des figures

Figure 1.1.	Influence du terme χ_N sur la formation de phases désordonnées et ordonnées.	3
Figure 1.2.	Représentation des nanostructures sphérique, cylindrique, gyroïde et lamellaire pour un copolymère dibloc AB.	3
Figure 1.3.	Diagramme de phases théorique d'un copolymère dibloc AB.	4
Figure 1.4.	Exemples schématiques de morphologies obtenues en solution à partir de copolymères à blocs.	6
Figure 1.5.	Technique du trempage.	8
Figure 1.6.	Épaisseur moyenne des films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP/NOH (PM/VP =1) dans le THF (5 mg/ml en copolymère) en fonction de la vitesse de retrait.	10
Figure 1.7.	a) Structure du complexe supramoléculaire utilisé, PS-P4VP/PBA. b) Représentation schématique du changement de morphologie (de cylindres à lamelles verticales) ayant lieu dans les films minces après complexation du PBA avec le PS-P4VP.	12
Figure 1.8.	Images AFM de phase de films minces (environ 50 nm) de PS-PEO. ...	13
Figure 1.9.	Ratio d'incorporation (RI) molaire PM/VP dans les films minces issus de solutions de PS-P4VP équimolaires (PM/VP = 1) en NCOOH ou NOH dans le THF, aux concentrations massiques indiquées, en fonction de la vitesse de retrait.	14

Figure 1.10.	Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP/NOH (PM/VP = 1) dans le THF (10 mg/ml en copolymère).	15
Figure 1.11.	Ratios d'incorporation PM/VP en fonction de la vitesse de retrait dans les films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP(41,5k-17,5k) dans le chloroforme.	17
Figure 1.12.	Représentation schématique de nanolithographie sur des films minces après extraction d'un ou deux blocs de PS-PI-PLA d'après Guo et al. ...	18
Figure 1.13.	Représentation schématique de la préparation d'une matrice de PS nanoporeuse. A) Film de PS-PMMA obtenu après recuit thermique et application d'un champ électrique et B) après extraction du PMMA.	19
Figure 1.14.	Photo-isomérisation de l'AB se produisant lors de l'absorption d'un photon, et diagramme d'énergie simplifié.	20
Figure 1.15.	Spectres d'absorption UV-vis des trois classes d'AB : a) azobenzène, b) aminoazobenzène et c) pseudo-stilbène.	21
Figure 1.16.	Changements géométriques d'un AB au cours de la photo-isomérisation.	22
Figure 1.17.	Représentations schématiques a) d'un dopage azobenzène/polymère conventionnel sans interactions spécifiques entre le polymère et l'azobenzène, et b) d'un azo-polymère possédant des groupements azoïques en chaînes latérales.	23
Figure 1.18.	Vue AFM tridimensionnelle et profil d'une surface de film azo-polymère après écriture du réseau.	25
Figure 1.19.	Schéma de l'alignement des cylindres de PEO dans la matrice d'AB avec et sans illumination à 488 nm sur la surface du film du CPB.	25

Figure 1.20.	Représentation schématique d'un complexe azo-polymère supramoléculaire où des interactions non-covalentes sont utilisées pour fixer les groupements azoïques à la chaîne principale du polymère.....	27
Figure 1.21.	Schéma représentant le processus utilisé pour la formation de films minces de PS-P4VP/HABA.....	28
Figure 3.1.	Droites d'étalonnage pour les systèmes de PS-P4VP(36,5k-16k)/NOH et NCOOH, obtenues à partir de spectres ATR-IR de films de PS-P4VP contenant des ratios molaires PM/VP connus évaporés sur des substrats de silicium.....	43
Figure 3.2.	Spectres ATR-IR illustrant le déplacement de la bande à 1598 cm^{-1} du PS-P4VP(36,5k-16k) pur dans les films d'étalonnage de PS-P4VP(36,5k-16k) complexés avec NCOOH ou NOH, préparés à partir de solutions de chloroforme (5,0 mg/ml en copolymère).	44
Figure 3.3.	Ratio d'incorporation PM/VP dans les films minces trempés en fonction de la vitesse de retrait à partir de solutions de PS-P4VP(36,5k-16k)/PM (concentration en copolymère de 10 mg/ml, PM/VP = 1) dans les 4 solvants utilisés.	46
Figure 3.4.	Images AFM topographiques et de phase de films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP(37,5k-16k) avec et sans petites molécules (PM/VP = 1) dans le THF (5,0 mg/ml en copolymère pour les films sans PM et 10 mg/ml en copolymère pour les films de complexes supramoléculaires).	50
Figure 3.5.	Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP(37,5k-16k) (PM/VP = 1) dans le toluène (10 mg/ml en copolymère).	52
Figure 3.6.	Images AFM de phases de films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP(37,5k-16k) avec et sans petites molécules (PM/VP	

	= 1) dans le chloroforme (5,0 mg/ml en copolymère pour les films sans PM et 10 mg/ml en copolymère pour les films de complexes supramoléculaires).	54
Figure 3.7.	a) Structure du système supramoléculaire et photosensible PS-P4VP/BHAB étudié. b) Spectres UV-vis d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB _{0,25} dans le THF (rose) ainsi que d'un film mince de cette même solution obtenu par tournette (noir) avant (lignes continues) et directement après (lignes pointillées) illumination à 365 nm. c) Schéma du montage utilisé avec le dip-coater couplé à la source LED.	57
Figure 3.8.	Spectres RMN ¹ H partiels a) du PS-P4VP(24k-9,5k) pur dans le THF-d ₈ , b) du PS-P4VP(24k-9,5k) pur dans le toluène-d ₈ , c) du PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB _{0,25} dans le THF-d ₈ et d) du PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB _{0,50} dans le toluène-d ₈	58
Figure 3.9.	a) Spectres UV-vis de relaxation d'une solution de BHAB pur dans le THF (0,085 mg/ml) préalablement irradiée pendant 5 min à 365 nm à une puissance 40 mW/cm ² . b) Évolution monoexponentielle de l'absorbance maximale (autour de 350 nm) en fonction du temps de relaxation permettant de déterminer le temps de demi-vie des isomères cis.	61
Figure 3.10.	Épaisseur des films minces trempés préparés à partir de solutions A) de PS-P4VP pur et de PS-P4VP/BHAB _{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) et B) de PS-P4VP pur et de PS-P4VP/BHAB _{0,50} dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.	64
Figure 3.11.	Épaisseur des films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP/BHAB équimolaires dans le chloroforme, le THF et le toluène (10 mg/ml en copolymère) sans illumination, en fonction de la vitesse de retrait.	68

Figure 3.12.	Ratio d'incorporation BHAB/VP dans les films minces trempés préparés à partir A) d'une solution de PS-P4VP/BHAB _{0,25} , dans le THF (10 mg/ml en copolymère) et B) d'une solution de PS-P4VP/BHAB _{0,50} dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.....	70
Figure 3.13.	Ratio d'incorporation BHAB/VP dans les films minces trempés à partir de solutions de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB dans le THF (10 mg/ml en copolymère) aux différents ratios molaires BHAB/VP indiqués avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.	75
Figure 3.14.	Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP pur et PS-P4VP/BHAB _{0,25} , dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm. .	76
Figure 3.15.	Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP pur et PS-P4VP/BHAB _{0,50} , dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm.	77
Figure 3.16.	Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP/BHAB _{0,25} , dans le THF (10 mg/ml en copolymère) et illuminés à 365 nm, pendant (LED ○), avant ou après trempage.....	79
Figure 3.17.	Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution PS-P4VP/BHAB _{0,50} , dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) et illuminés à 365 nm, pendant (LED○) et avant trempage.	81
Figure 3.18.	Structures chimiques des systèmes supramoléculaires et photosensibles étudiés. a) PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB et b) PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB.	83

Figure 3.19.	Spectres UV-vis initiaux d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB _{0,25} (orange) et d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB _{0,25} (rouge foncé), de concentrations massiques en copolymère de 0,050 mg/ml dans le THF.	84
Figure 3.20.	Spectres RMN ¹ H partiels dans le THF-d ₈ a) du BHAB pur, b) du PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB _{0,25} et c) du PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB _{0,25}	86
Figure 3.21.	Épaisseur des films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP/CHAB _{0,25} et de PS-P4VP/BHAB _{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.	87
Figure 3.22.	Épaisseur des films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB _{0,25} et de PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB _{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.....	88
Figure 3.23.	Ratio d'incorporation CHAB/VP et BHAB/VP dans les films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP/CHAB _{0,25} et PS-P4VP/BHAB _{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.	91
Figure 3.24.	Ratio d'incorporation BHAB/VP dans les films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB _{0,25} et PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB _{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.	92
Figure 3.25.	Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP(24k-9,5k) pur et PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB _{0,25}	

	dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm.	96
Figure 3.26.	Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP(36,5k-16k) pur et PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB _{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm.	98
Figure A1.	Épaisseur des films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP(24k-9,5k) purs dans le THF et le toluène (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.	114
Figure A2.	Droite d'étalonnage pour le système PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB obtenue par la préparation de 4 solutions étalons de ratios molaires PM/VP connus dans le chloroforme et à une concentration de 10 mg/ml en copolymère.	114
Figure A3.	Droite d'étalonnage pour le système PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB obtenue par la préparation de 7 solutions étalons de ratios molaires PM/VP connus dans le chloroforme et à une concentration de 10 mg/ml en copolymère.	115
Figure A4.	Évolution du ratio d'incorporation BHAB/VP dans les films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP/BHAB équimolaires dans le toluène, le chloroforme et le THF (10 mg/ml en copolymère) sans illumination, en fonction de la vitesse de retrait.	115
Figure A5.	Évolution du ratio d'incorporation BHAB/VP dans les films minces préparés à partir de solutions de PS-P4VP/BHAB de différents degrés de complexation en solution (BHAB/VP = 1; 0,50; 0,25) dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.	116

Figure A6.	Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k) pur dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) sans illumination.....	117
Figure A7.	Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k) pur dans le THF (10 mg/ml en copolymère) sans illumination.....	118
Figure A8.	Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB _{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) sans illumination et dont les surfaces ont préalablement été plongées dans le méthanol pendant quelques minutes.	119
Figure A9.	Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB _{0,50} dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) sans illumination.....	120
Figure A10.	Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB _{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec illumination à 365 nm et dont les surfaces ont préalablement été plongées dans le méthanol pendant quelques minutes.	121
Figure A11.	Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB _{0,25} dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) avec illumination à 365 nm.	122
Figure A12.	Droite d'étalonnage pour le système PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB obtenue par la préparation de 5 solutions étalons de ratios molaires PM/VP connus dans le chloroforme et à une concentration de 10 mg/ml en copolymère.....	123
Figure A13.	Droite d'étalonnage pour le système PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB obtenue par la préparation de 5 solutions étalons de ratios molaires PM/VP connus	

dans le chloroforme et à une concentration de 10 mg/ml en copolymère.

..... 123

Figure A14. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) sans illumination et dont les surfaces ont préalablement été plongées dans le méthanol pendant quelques minutes. 124

Figure A15. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec illumination à 365 nm et dont les surfaces ont préalablement été plongées dans le méthanol pendant quelques minutes. 125

Figure A16. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(36,5k-16k) pur dans le THF (10 mg/ml en copolymère) sans illumination..... 126

Figure A17. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) sans illumination et dont les surfaces ont préalablement été plongées dans le méthanol pendant quelques minutes. 127

Figure A18. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec illumination à 365 nm et dont les surfaces ont préalablement été plongées dans le méthanol pendant quelques minutes. 128

Liste des tableaux

Tableau 2.1.	Liste des copolymères à blocs PS-P4VP utilisés et leurs caractéristiques.	31
Tableau 3.1.	Rayons hydrodynamiques (R_h) obtenus par diffusion dynamique de la lumière du PS-P4VP(36,5k-16k) pur et en présence équimolaire (PM/VP = 1) de NOH ou NCOOH dans les différents solvants étudiés.....	42
Tableau 3.2.	Déplacement chimique du proton hydroxyle du BHAB dans les solvants deutériés mentionnés, avec et sans PS-P4VP(24k-9,5k), aux ratios molaires BHAB/VP indiqués.....	59
Tableau 3.3.	Rayons hydrodynamiques (R_h) obtenus par diffusion dynamique de la lumière (DLS) du PS-P4VP (24k-9,5k) pur et en présence de BHAB dans le toluène et le THF.	60
Tableau 3.4.	Temps de demi-vie et pourcentage d'isomères cis à l'état photo-stationnaire du BHAB dans différentes conditions, obtenus par spectroscopie UV-visible.....	62
Tableau 3.5.	Temps de demi-vie et pourcentage d'isomères cis à l'état photo-stationnaire du CHAB et du BHAB dans différentes solutions dans le THF, obtenus par spectroscopie UV-visible.....	85
Tableau 3.6.	Types de morphologies observées dans les films minces trempés sans et sous irradiation LED de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB et /CHAB, et de PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB en solution dans le THF (10 mg/ml en copolymère), en fonction de la vitesse de retrait.	94
Tableau A1.	Types de morphologies observées dans les films minces trempés de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB de différents degrés de complexation nominaux	

(BHAB/VP), en solution dans le THF (10 mg/ml en copolymère), en fonction de la vitesse de retrait. 112

Tableau A2. Types de morphologies observées dans les films minces trempés de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB de différents degrés de complexation nominaux (BHAB/VP), en solution dans le chloroforme (10 mg/ml en copolymère), en fonction de la vitesse de retrait. 113

Tableau A3. Types de morphologies observées dans les films minces trempés de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB de différents degrés de complexation nominaux (BHAB/VP), en solution dans le toluène (10 mg/ml en copolymère), en fonction de la vitesse de retrait. 113

Liste des symboles et abréviations

AB	Azobenzène
AFM	Microscopie à force atomique (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
ATR-IR	Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (<i>Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy</i>)
BHAB	4-Hydroxy-4'-butyl-azobenzène
C	Concentration de la solution
CHAB	4-Hydroxy -4'-cyano-azobenzène
CMC	Concentration micellaire critique
CPB	Copolymère à blocs
D	Debye
DBSA	Acide dodecylbenzènesulfonique
DLS	Diffusion dynamique de la lumière (<i>Dynamic Light Scattering</i>)
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
d_p	Profondeur de pénétration
f	Fraction volumique
g	Constante gravitationnelle
h	Épaisseur du film mince trempé
HABA	Acide 2-(4-hydroxybenzèneazo)benzoïque
IP	Indice de polymolécularité
IR	Infrarouge
k	Constante de Boltzmann

k_1	Constante de vitesse
L	Largeur du substrat
LED	Diode électroluminescente (<i>Light emitting diode</i>)
MCT	Tellure de mercure et de cadmium
N	Degré de polymérisation
NCOOH	Acide 1-naphtoïque (α)
NOH	1-Naphtol
n_1	Indice de réfraction du cristal
n_2	Indice de réfraction de l'échantillon
PBA	Acide 1-pyrènebutyrique
PM	Petite molécule
PM/VP	Ratio molaire (petite molécule)/(vinyl pyridine)
Ponts-H	Ponts Hydrogène/Liaisons Hydrogène
PS	Polystyrène
PS-P4VP	Poly(styrène-b-4-vinyl pyridine)
P4VP	Poly(4-vinyl pyridine)
$Q_{\text{évap}}$	Vitesse d'évaporation du solvant
R_g	Rayon de giration
R_h	Rayon hydrodynamique
RI	Ratio d'incorporation
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SLS	Diffusion statique de la lumière (<i>Static Light Scattering</i>)
TEM	Microscopie électronique en transmission (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)

T	Température
T_g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
u	Vitesse de retrait du substrat de la solution
UV-vis	Ultraviolet-visible
VP	Vinyl pyridine
γ_s	Tension de surface de la solution
ΔG_m	Variation d'énergie libre de Gibbs
η_s	Viscosité de la solution
θ	Angle d'incidence
θ_c	Angle critique
λ	Longueur d'onde
ρ	Densité du film
ρ_s	Densité de la solution
$\tau_{1/2}$	Temps de demi-vie
χ	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins

Chapitre I : Introduction

1.1 Auto-assemblage des copolymères à blocs

1.1.1 Origine de la nanoséparation de phases

Les copolymères à blocs (CPB) sont constitués d'au moins deux blocs (homopolymères) formés d'unités de répétition de nature chimique distincte et reliés entre eux de façon covalente. Lorsqu'ils sont composés de deux motifs de répétition A et B, une grande variété de CPB linéaires peut être obtenue en passant par les diblocs (AB), triblocs (ABA ou BAB) et multiblocs $[(AB)_n]$. Des CPB non linéaires peuvent aussi être synthétisés, avec, des architectures en forme d'étoile, d'anneau ou de brosse.¹⁻² La plupart des études de films minces nanostructurés dans la littérature ont utilisé des copolymères diblocs linéaires de type AB, les plus couramment utilisés étant les CPB du polystyrène (PS) avec le poly(méthacrylate de méthyle) (PS-*b*-PMMA),³ le polyisoprène (PS-*b*-PI),⁴ le poly(vinyl pyridine) (PS-*b*-PVP),⁵ le poly(oxyde d'éthylène) (PS-*b*-PEO)⁶ et le polylactide (PS-*b*-PLA).⁷

Un mélange physique de deux polymères donne souvent lieu à une macroséparation de phases en raison d'une entropie de mélange pratiquement nulle. Les polymères en masse étant déjà dans un système entropique presque maximal, leur mélange avec un polymère de nature chimique différente n'augmente que faiblement cette entropie, déjà importante. Pour que le mélange ait lieu, il faut dans la plupart des cas, utiliser deux polymères ayant des interactions favorables afin de rendre l'enthalpie de mélange négative. Certains des mélanges polymères les plus étudiés sont le poly(oxyde de phénylène) avec le PS,^{8,9} ainsi que le PS avec le poly(vinyl méthyl éther).¹⁰ Alors que les mélanges miscibles présentent souvent des propriétés intéressantes, les mélanges immiscibles de polymères mènent à une macroséparation de phases (domaines de l'ordre de plusieurs μm) et entraînent des propriétés mécaniques médiocres. Les CPB constitués de blocs immiscibles ont cependant la capacité de s'auto-assembler en nanodomains bien définis par plusieurs paramètres et cet auto-assemblage est d'autant plus complexe que le nombre de blocs mis en jeu est élevé.² La liaison covalente entre les blocs d'un dibloc empêche une macroséparation de phases à l'échelle du micromètre, tel qu'on l'observe pour le mélange physique des deux mêmes blocs, mais donne plutôt lieu à une

nanoséparation de phases. L'énergie de Gibbs du système est alors balancée entre les contributions enthalpiques et entropiques.

La balance entre les contributions enthalpiques et entropiques qui définissent l'auto-assemblage d'un CPB peut être décrite par la variation de l'énergie libre de Gibbs de mélange (ΔG_m) dans l'Équation (1.1), où k représente la constante de Boltzmann, T la température, N_A , N_B , f_A et f_B correspondent respectivement aux degrés de polymérisation et aux fractions volumiques des blocs A et B, et χ_{AB} le paramètre d'interaction de Flory-Huggins.¹

$$\frac{\Delta G_m}{kT} = \frac{f_A}{N_A} \ln(f_A) + \frac{f_B}{N_B} \ln(f_B) + f_A f_B \chi_{AB} \quad (1.1)$$

Les deux premiers paramètres de l'Équation (1.1) représentent l'entropie de mélange du système et sont quasiment nuls lorsque les blocs du CPB sont de masses molaires élevées, tandis que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, qui reflète le degré d'affinité entre les blocs, est directement proportionnel à l'enthalpie de mélange du système. C'est donc ce dernier terme enthalpique qui contrôle la thermodynamique de la séparation de phases en nanodomains lorsque les chaînes de CPB sont suffisamment longues. Les nanostructures formées dépendent donc du degré de polymérisation total N , qui contribue à la dimension des domaines obtenus, et du paramètre de Flory-Huggins χ .¹¹⁻¹² Le produit χN décrit le degré de ségrégation entre les blocs : plus ce paramètre est grand, plus efficace sera la nanoséparation de phases, pouvant aller d'un état désordonné (miscible) à un état ordonné (nanoséparé), comme l'illustre la Figure 1.1.¹ La transition ordre-désordre peut aussi être pensée en terme de température, puisque χN est inversement proportionnel à celle-ci. À haute température, l'agitation thermique provoque une plus importante entropie dans le milieu et, malgré les interactions défavorables qui ont lieu entre les blocs A et B, celles-ci ne mènent pas à une séparation de domaines et la phase devient désordonnée ($\downarrow \chi N$). À basse température, l'entropie de mélange ne domine plus sur le terme enthalpique et la séparation des blocs donne naissance à une phase ordonnée ($\uparrow \chi N$).

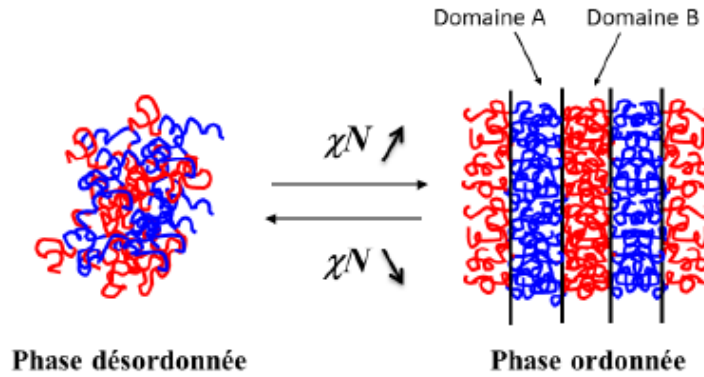


Figure 1.1. Influence du terme χN sur la formation de phases désordonnées et ordonnées. Reproduite de la référence 1.

1.1.2 Diagramme de phases en masse

La structure des nanodomains formés par la séparation de phases des copolymères diblocs dépend des fractions volumiques f_A et f_B de chaque bloc. Une large variété de morphologies peut être obtenue. Les plus communément rencontrées sont les structures sphérique, cylindrique, gyroïde et lamellaire, telles que schématisées dans la Figure 1.2.

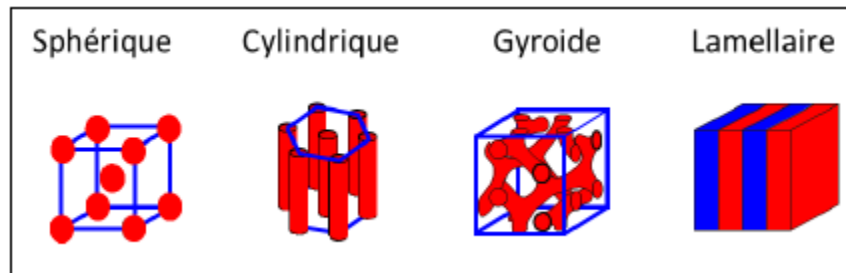


Figure 1.2. Représentation des nanostructures sphérique, cylindrique, gyroïde et lamellaire pour un copolymère dibloc AB. Reproduite de la référence 1.

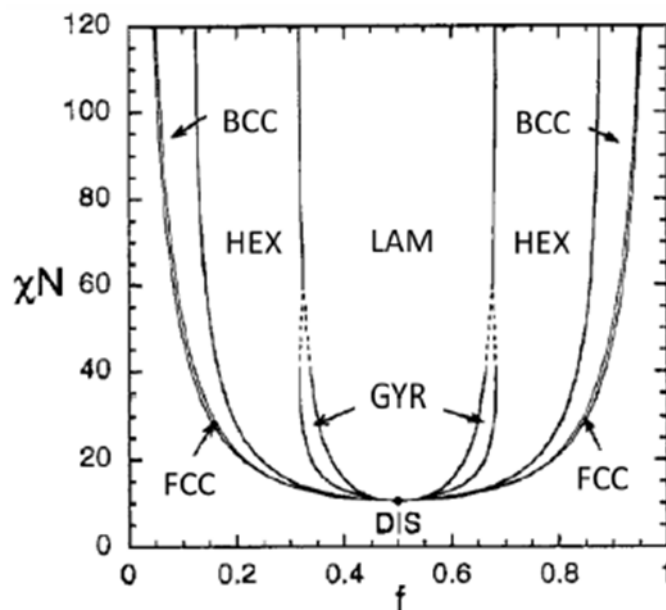


Figure 1.3. Diagramme de phases théorique d'un copolymère dibloc AB : FCC représente la phase cubique face centrée, BCC la phase cubique centrée, HEX la phase cylindrique hexagonale, GYR la phase gyroïde, LAM la phase lamellaire, et DIS la phase désordonnée.¹⁶ Reproduite de la référence 16.

Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été réalisées afin de prévoir les différentes morphologies des CPB en fonction de leur fraction volumique et de leur composition chimique. En 1972, Helfand a développé plusieurs théories thermodynamiques à ce sujet avant d'aboutir, en 1975, à la théorie générale des champs moyens pour les diblocs.¹³⁻
¹⁴ Cette théorie repose sur le fait que la zone de contact entre les nanostructures est minime et que ces domaines sont presque parfaits et isolés. Elle permet ainsi de prédire quelles catégories de nanostructures pourraient apparaître lorsque les deux blocs sont en répulsion totale ($\chi N \gg 100$).² Par la suite, en 1980, Leibler a introduit une théorie similaire pour des CPB à faible degré de ségrégation ($\chi N < 10$) possédant quatre phases distinctes : désordonnée, sphérique, cylindrique et lamellaire.^{2,11} Matsen et coll. ont plus tard établi, en 1996, une théorie regroupant les prédictions pour des CPB ayant des répulsions faibles et fortes entre leurs blocs.¹⁵⁻¹⁶ Ces différents travaux ont permis l'élaboration du diagramme de phases

théorique pour les copolymères diblocs, comme représenté dans la Figure 1.3.² Ce diagramme dévoile l'évolution des morphologies nanostructurées possibles en fonction du degré de ségrégation et de la fraction volumique. Lorsque $\chi N < 10,5$, le système est dominé par l'entropie de mélange et une phase désordonnée (miscible) est obtenue, tandis qu'au-dessus de cette valeur ($\chi N > 10,5$) les contributions enthalpiques prennent le dessus et la formation de domaines ordonnés en nanostructures est alors possible. Le type de morphologie obtenue dépend de la fraction volumique f . Pour un CPB symétrique ($f_A = f_B$), la morphologie lamellaire est dominante. Plus la fraction volumique d'un bloc diminue, plus les segments du bloc le plus long doivent s'étendre, et ainsi diminuer leur entropie conformationnelle, afin de réduire l'énergie de surface si la morphologie lamellaire est maintenue. La zone de contact entre les deux segments va alors s'arrondir, permettant ainsi à d'autres morphologies de voir le jour, tels que les structures cylindriques et sphériques.^{1,2}

1.1.3 Auto-assemblage en solution

Le comportement des CPB en solution est fortement influencé par la nature du solvant utilisé. La sélectivité ou non du solvant pour l'un des blocs contrôle l'auto-assemblage en solution du CPB et donc la morphologie résultante dans les films minces. Un solvant est qualifié de non-sélectif lorsqu'il possède des affinités similaires avec les deux blocs. Le CPB est alors entièrement miscible avec le solvant, sans discrimination entre les blocs. Aucune micellisation n'est présente dans ces conditions et le milieu reste principalement désordonné sur une importante gamme de compositions. La fraction volumique de chacun des deux blocs en solution reste donc semblable à celle en masse. Ainsi, la morphologie du CPB en film mince obtenue par évaporation du solvant est principalement celle dictée naturellement à l'état massique par le diagramme de phases.^{17,18}

Un solvant est dit sélectif, dans le cas d'un copolymère dibloc, s'il est un bon solvant pour l'un des blocs et un non-solvant pour l'autre bloc.¹⁹ En-dessous de la concentration micellaire critique (CMC), le bloc qui possède la plus grande affinité avec le solvant se solubilise et sa pelote statistique prend de l'expansion, tandis que l'autre bloc se replie sur lui-même. Les chaînes du CPB sont dispersées dans la solution. Au-dessus de la CMC, qui est

généralement très basse dans le cas des polymères en raison de leur masse molaire importante, des micelles apparaissent en solution. Le cœur des micelles est constitué du bloc insoluble, tandis que l'écorce est formée du bloc miscible dans le solvant qui stabilise la structure formée.^{17,19}

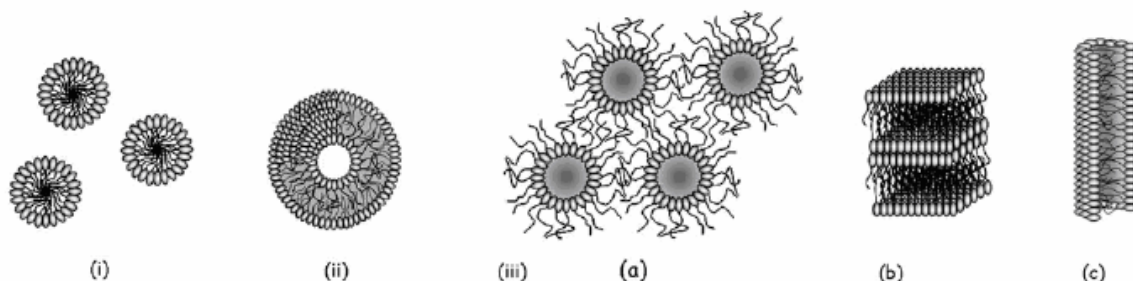


Figure 1.4. Exemples schématiques de morphologies obtenues en solution à partir de copolymères à blocs : **i)** micelles sphériques, **ii)** vésicules et **iii)** autres morphologies : **iiia)** agrégats de micelles, **iiib)** structures lamellaires, **iiic)** micelles cylindriques ou tubulaires. Reproduite de la référence 19.

La taille des micelles dépend directement de la longueur des chaînes du CPB utilisé ainsi que du paramètre d'interaction du solvant avec le bloc insoluble, où le solvant peut parfois jouer le rôle de plastifiant.¹⁷ C'est le cas pour le PS-P4VP dans la butanone ou le THF, qui sont deux solvants sélectifs au bloc PS, mais qui gonflent partiellement le bloc P4VP, donnant des micelles moins rigides par rapport à un non-solvant total au bloc P4VP comme le toluène.²⁰ La fraction volumique effective du bloc dans lequel le solvant est présent de façon homogène (le bloc miscible) augmente aux dépens de la fraction volumique du bloc insoluble (ou partiellement insoluble), avec pour conséquence immédiate de modifier la morphologie obtenue après évaporation du solvant par rapport à celle prévue par le diagramme de phases. La forme de l'agrégat obtenu en solution est normalement imposée par le rapport entre la taille de la partie immiscible et la taille de la partie miscible dans le solvant, permettant de déterminer la courbure entre les deux blocs.^{18,21} Le « paramètre d'empilement » élaboré par

Israelachvili et coll. en 1976 permet de prédire la structure formée lors de l'auto-assemblage des blocs. Les structures les plus couramment rencontrées sont représentées à la Figure 1.4.²¹ Ainsi, un CPB pour lequel une structure lamellaire est prédite à partir du diagramme de phases massique peut donner lieu à une morphologie cylindrique ou même sphérique si des micelles se forment en solution, la phase minoritaire étant alors constituée du bloc insoluble. Un tel système ne présente pas la morphologie la plus stable thermodynamiquement à l'état massique à cause de la viscosité du milieu qui empêche sa réorganisation du point de vue cinétique. La vitesse d'évaporation du solvant peut alors jouer un rôle important sur la nature de la nanoséparation de phases. Notons que dans le cas intermédiaire où le solvant permet de solubiliser chacun des blocs mais possède une plus grande affinité pour l'un des blocs, la fraction volumique effective de chaque bloc en solution est différente de celle en masse, ce qui peut mener à une morphologie intermédiaire dans le film mince après l'évaporation du solvant.

1.1.4 Films minces trempés

Au-delà de la fraction volumique et du régime de ségrégation entre les blocs, davantage de facteurs influencent la morphologie des CPB préparés en films minces. L'orientation des nanodomains obtenus peut être influencée par l'épaisseur du film, la périodicité naturelle du CPB, les interactions CPB/substrat et CPB/surface libre.²² De plus, la morphologie obtenue dans les films minces peut être modifiée par des paramètres extérieurs, tels que par la complexation d'une petite molécule (PM) ou d'un homopolymère avec l'un des blocs du CPB, par le solvant utilisé lors de la préparation de la solution, tel que discuté dans la Section précédente, ainsi que par la technique de préparation des films minces. La technique de la tournette («spin-coating») est le procédé le plus fréquemment utilisé dans la littérature afin de préparer des films minces de CPB. Cependant, les films minces obtenus par tournette ont généralement besoin d'un recuit sous vapeur de solvant, en raison d'une évaporation de solvant trop rapide par rapport à la cinétique d'auto-assemblage des CPB, afin de développer une morphologie ordonnée à grande échelle.¹⁷ La préparation par trempage («dip-coating»), décrite à la Figure 1.5, est une alternative intéressante et peu utilisée pour la fabrication de films minces de CPB. D'une part, cette technique permet une utilisation répétée de la solution,

jusqu'à épuisement ou dégradation, et d'autre part, elle permet généralement aux CPB de s'auto-assembler aussitôt le film mince déposé sur le substrat en raison d'un taux d'évaporation de solvant beaucoup plus lent qu'en spin-coating.¹⁷ L'épaisseur des films trempés est dictée par deux régimes bien distincts, d'abord découverts par Grosso et al. pour des films sol-gel,^{23,24} puis plus récemment par S. Roland pour des films minces de BCP supramoléculaires.²⁵⁻²⁷

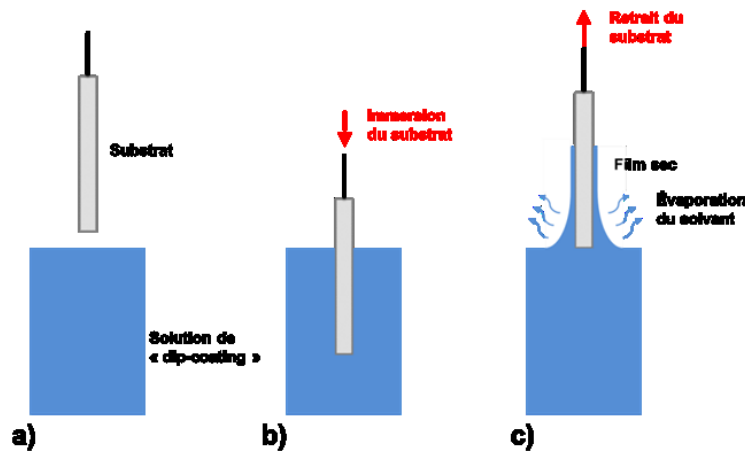


Figure 1.5. Technique du trempage : a) vue de côté du montage, b) immersion du substrat dans la solution à une vitesse spécifique, c) retrait à vitesse constante du substrat recouvert du film mince. Reproduite de la référence 17.

À basses vitesses de retrait, le régime dit capillaire est défini par la montée capillaire de la solution sur le substrat qui domine l'épaisseur des films. L'épaisseur dans ce régime diminue linéairement avec la vitesse (u) et elle est influencée par la vitesse d'évaporation du solvant ($Q_{\text{évap}}$), tel que décrit dans l'Équation (1.2) :

$$h = \frac{C}{\rho} \frac{Q_{\text{évap}}}{L} u^{-1} \quad (1.2)$$

où h représente l'épaisseur du film, C la concentration de la solution, ρ la densité du film, et L la largeur du substrat.^{17,29,30}

À hautes vitesses de retrait, dans le régime dit de drainage, l'épaisseur des films dépend des forces visqueuses mises en jeu permettant la déposition d'un film liquide sur le substrat. L'épaisseur augmente à la puissance 2/3 avec la vitesse de retrait. Ce régime est dominant lorsque la quantité de solvant évaporé est inférieure à la quantité de solvant emportée par le substrat lors de son retrait. L'épaisseur des films préparés dans ce régime est alors définie dans l'Équation (1.3) :

$$h = \frac{0.94\eta_s^{2/3}}{\gamma_s^{1/6}(\rho_s g)^{1/2}} u^{2/3} \quad (1.3)$$

où η_s est la viscosité de la solution, γ_s sa tension de surface, ρ_s sa densité, et g la constante gravitationnelle.^{17,29,30}

Le résultat de ces deux équations, décrivant respectivement les régimes capillaire et de drainage, est une courbe d'épaisseur en fonction de la vitesse de retrait en forme de V où le minimum est atteint lorsque les effets des deux régimes se combinent. La Figure 1.6 illustre cette courbe en V en fonction de la vitesse de retrait pour une série de trempages de films minces d'un complexe PS-P4VP/naphtol.¹⁷

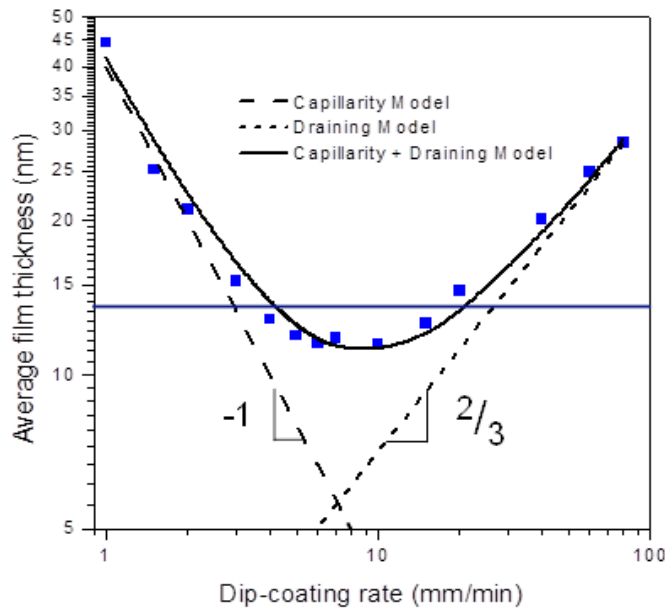


Figure 1.6. Épaisseur moyenne des films minces trempés préparés à partir d’une solution de PS-P4VP/naphtol dans le THF (5 mg/ml en copolymère) en fonction de la vitesse de retrait. Les lignes pointillées sont calculées à partir des Équations 1.2 et 1.3 représentant respectivement le régime capillaire et le régime de drainage. La courbe continue (noire) est la combinaison des deux droites obtenues. Reproduite de la référence 17.

1.2 Copolymères à blocs supramoléculaires

1.2.1 Effet de la complexation sur la morphologie

Il faut généralement synthétiser un nouveau CPB pour changer la fraction volumique des blocs et ainsi obtenir une nouvelle morphologie en masse. Cependant, nous avons vu que l’emploi d’un solvant sélectif pouvait grandement modifier la fraction volumique apparente des blocs en solution et donc modifier la morphologie obtenue en film mince.²⁸ Il est aussi possible d’élèver la fraction volumique d’un bloc par complexation en utilisant une petite molécule (PM), un homopolymère, ou une nanoparticule pouvant interagir de façon préférentielle avec ce bloc par l’intermédiaire de liaisons supramoléculaires, telles que des ponts hydrogène (ponts H), des liaisons halogène et des forces électrostatiques.¹⁷ La phase du

bloc dans lequel la complexation a majoritairement lieu, et donc dans lequel l'additif est le plus présent, gonfle, augmentant ainsi sa fraction volumique par rapport à celle de l'autre bloc. La masse molaire de l'additif, le taux de complexation, la force et le type de la liaison supramoléculaire sont autant de moyens permettant l'obtention d'une vaste gamme de morphologies en masse, en solution et en film mince sans changer de CPB. L'avantage certain qu'apportent les CPB supramoléculaires en masse, par opposition à la synthèse covalente de nouveaux BCP, a été mis en évidence par les groupes de ten Brinke et Ikkala avec le copolymère PS-P4VP. Ils ont montré que la quantité de PM pouvant se lier de façon supramoléculaire au CPB, par l'intermédiaire de ponts H entre le groupement hydroxyle de la PM et le bloc P4VP, influence directement les morphologies observées en masse. Ils ont par la suite utilisé d'autres PM, telles que le 3-pentadécylphénol, le 4-nonadécylphénol et le dodécylbenzène sulfonate de zinc, dont la complexation avec le PS-P4VP s'est également avérée capable de modifier la morphologie en masse.³¹⁻³⁴ En films minces, Kuila et al. ont démontré l'effet de la complexation entre le PS-P4VP et l'acide 1-pyrènebutyrique (PBA) sur la morphologie de surfaces obtenues par trempage, comme le montre la Figure 1.7.³⁵ Le film mince de PS-P4VP pur est recouvert de cylindres perpendiculaires de P4VP dans une matrice de PS. L'ajout de PBA dans la solution modifie la morphologie du film mince qui devient lamellaire (verticale) grâce à la liaison hydrogène entre le groupement acide carboxylique de PBA et le bloc P4VP, augmentant ainsi la fraction volumique de la phase P4VP.³⁵

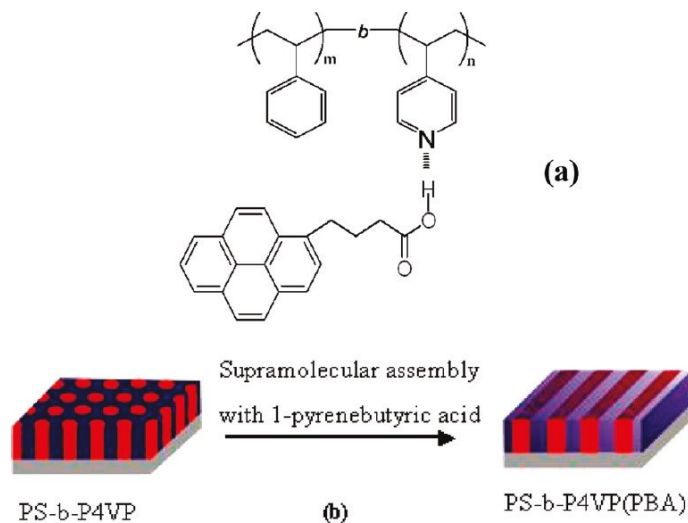


Figure 1.7. **a)** Structure du complexe supramoléculaire utilisé, PS-P4VP/PBA. **b)** Représentation schématique du changement de morphologie (de cylindres à lamelles verticales) ayant lieu dans les films minces après complexation du PBA avec le PS-P4VP. Reproduite de la référence 35.

Lee et al. ont étudié l'effet de la complexation d'un surfactant avec un CPB. Ils ont pu démontrer que la quantité d'acide dodécylbenzènesulfonique (DBSA) dans des films minces de PS-PEO préparés par tournette influencent la morphologie finale obtenue, tel que représenté à la Figure 1.8. Le DBSA se trouve majoritairement dans la phase PEO en raison des ponts H formés entre ce bloc et le groupement acide carboxylique du DBSA. Comme montré à la Figure 1.8, des cylindres verticaux sont obtenus dans les films minces de PS-PEO pur (Figure 1.8a) et avec une faible concentration de DBSA ajoutée (ratio de concentration $[\text{PEO}]/[\text{DBSA}] = 32$) (Figure 1.8b). Cependant, la taille des domaines obtenus augmente en présence de DBSA (Figure 1.8b). La diminution du ratio de concentration $[\text{PEO}]/[\text{DBSA}]$ à 8 et à 2 en solution (respectivement aux Figures 1.8c et 1.8d) permet d'atteindre des morphologies lamellaires, orientées perpendiculairement au substrat, tandis que des ratios de concentration $[\text{PEO}]/[\text{DBSA}]$ de 1 et de 0,5 (Figures 1.8e et 1.8f) permettent respectivement

de préparer des films minces de morphologie cylindrique (horizontale et verticale) inversée et de morphologie sphérique inversée.³⁶

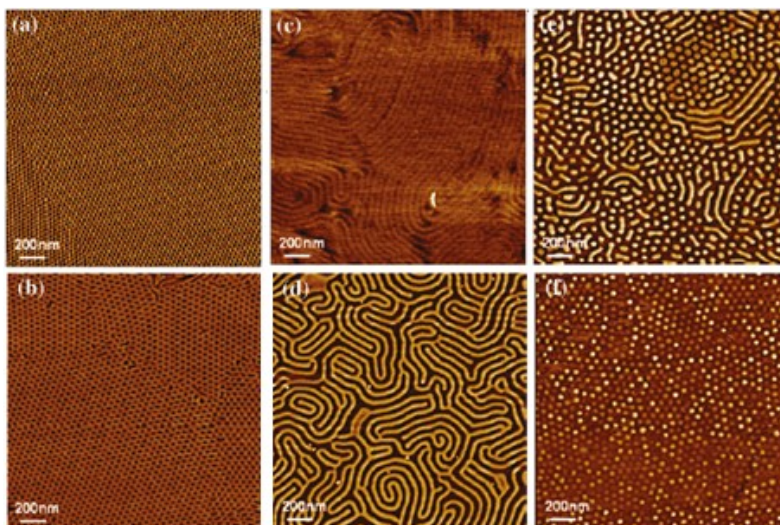


Figure 1.8. Images AFM de phase de films minces (environ 50 nm) de PS-PEO **a)** sans DBSA et avec un ratio de concentration [PEO]/[DBSA] de **b)** 32, **c)** 8, **d)** 2 , **e)** 1 et **f)** 0,5. Reproduite de la référence 36.

D'autres groupes se sont intéressés aux CPB supramoléculaires en films minces pouvant mener à diverses applications (discutées à la Section 1.2.4), tels que le groupe de Stamm qui s'est penché sur le complexe entre le PS-P4VP et l'acide 2-(4-hydroxybenzèneazo)benzoïque (HABA) en films minces trempés³⁷ (discuté dans la Section 1.3.2) ainsi que Huang et al. et Laforgue et al. qui se sont concentrés sur le même CPB mais ont respectivement remplacé la PM par le 3-n-pentadécylphénol³⁸ et le 1,5-dihydroxynaphtalène.³⁹

1.2.2 Impact de la vitesse de retrait en trempage

Les travaux menés par S. Roland, des groupes Bazuin et Prud'homme, avec l'acide 1-naphtoïque (α) (NCOOH) et le 1-naphtol (NOH) complexés avec le PS-P4VP, ont démontré

l'influence indirecte de la vitesse de retrait en trempage sur la morphologie des films minces supramoléculaires via son impact sur la composition des films minces.^{26,27} Il a en effet été démontré que, pour des ratios équimolaires (PM/VP =1) de PS-P4VP/NCOOH et PS-P4VP/NOH dans le THF, la composition des films minces évolue avec la vitesse de retrait. Cette évolution du ratio d'incorporation (RI) de la PM dans le film («uptake ratio») est à la fois indépendante de la concentration en copolymère ainsi que de la force des ponts H présents entre la PM et le bloc P4VP, comme le suggère la Figure 1.9.²⁷

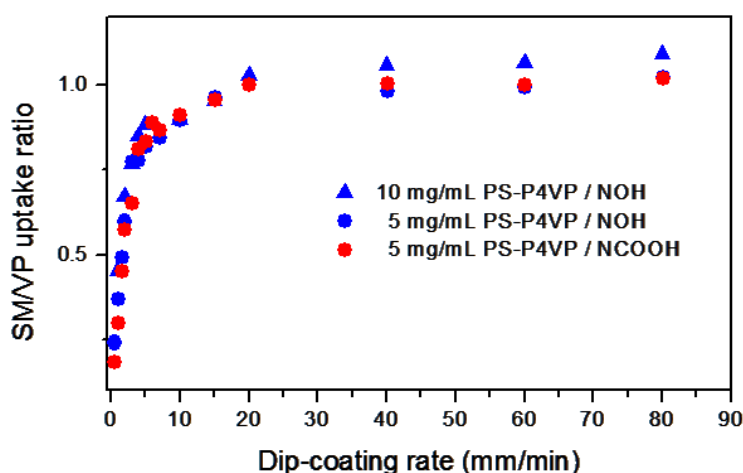


Figure 1.9. Ratio d'incorporation (RI) molaire PM/VP dans les films minces issus de solutions de PS-P4VP équimolaires (PM/VP = 1) en NCOOH ou NOH dans le THF, aux concentrations massiques indiquées, en fonction de la vitesse de retrait. Reproduite de la référence 27.

Par analogie à l'épaisseur des films minces trempés, l'évolution du ratio molaire pris dans les films peut être rationalisée par la présence des régimes capillaire et de drainage. À faibles vitesses, dans le régime capillaire, le ratio molaire débute à environ 20% du ratio en solution et augmente graduellement, jusqu'à atteindre un plateau à hautes vitesses dans le régime de drainage, proche du ratio PM/VP en solution. La faible quantité de PM prise dans les films à basses vitesses de retrait est due à la formation d'un ménisque à l'interface solution/air/substrat qui permet aux PM de diffuser vers la solution. Le PS-P4VP ne subit que

très peu de lessivage à basses vitesses par rapport à NCOOH et NOH en raison de sa viscosité intrinsèque qui limite sa mobilité et qui est largement supérieure à celles des PM. À vitesses élevées, le lessivage est moins efficace car les PM n'ont pas le temps d'être extraites du film en formation, d'où un ratio molaire élevé dans ces films.^{26,27}

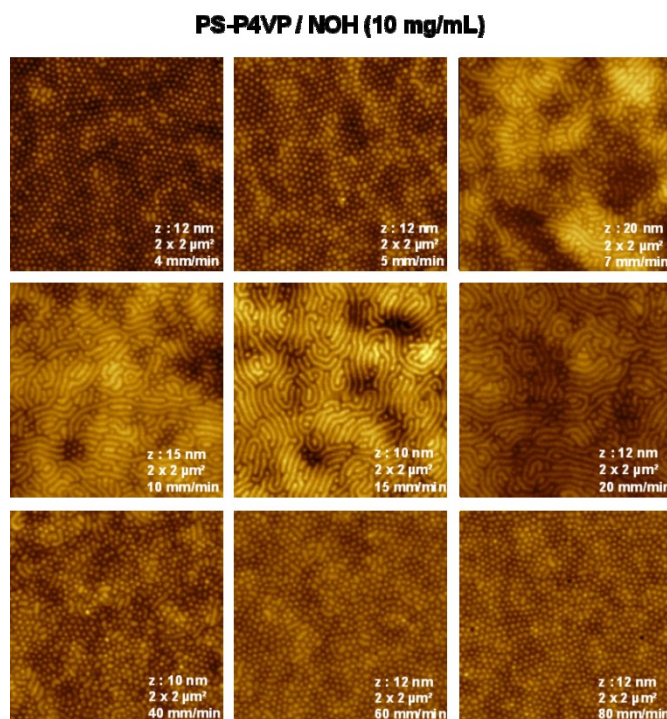


Figure 1.10. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP/NOH (PM/VP = 1) dans le THF (10 mg/ml en copolymère) aux vitesses de retrait indiquées. Reproduite de la référence 27.

La Figure 1.10 montre qu'il est donc possible de contrôler la morphologie des films minces trempés de CPB supramoléculaires à l'aide de la vitesse de retrait, parce qu'elle dicte la composition des films. La morphologie sphérique est premièrement obtenue à basses vitesses de retrait (4 et 5 mm/min), puis apparaissent des cylindres horizontaux au fur et à mesure que la composition en NOH augmente dans les films avec la vitesse de retrait (de 7 à 20 mm/min). Des cylindres verticaux sont ensuite obtenus à hautes vitesses de retrait (de 40 à 80 mm/min)

lorsque la quantité de NOH prise dans les films trempés est équivalente au ratio molaire 1:1 en solution. L'épaisseur des films est simultanément affectée avec cette technique de préparation tel que décrit à la Section 1.1.4.²⁷

1.2.3 Influence du solvant sur la complexation

Les travaux précédents de S. Roland sur les complexes supramoléculaires de PS-P4VP ont principalement porté sur les solutions dans le THF,²⁵⁻²⁷ bien qu'une comparaison avec le chloroforme ait été faite dans une moindre mesure (dans le régime capillaire avec le NCOOH et le NOH uniquement).²⁸ Il a été découvert que la nature du solvant a un impact important sur la composition, la morphologie et l'épaisseur des films minces trempés. Le chloroforme n'est sélectif pour aucun des blocs du PS-P4VP et les deux phases sont gonflées de la même manière (il se peut que la phase PS soit légèrement favorisée en présence de PM).⁴⁰ Au contraire, le THF est sélectif au PS, de sorte que, quand la masse molaire du bloc P4VP est suffisamment élevée, la solution devient micellaire. D'autre part, le solvant peut être en compétition avec le bloc P4VP pour former des ponts H avec la PM ajoutée, ce qui se traduit par une perte importante de PM lors du trempage dans le régime capillaire (qui est indépendante de la force des ponts H en question dans le THF). Cependant les liaisons H ont bien lieu entre la PM et le P4VP dans le film mince sec. Le chloroforme ne formant pas d'interactions spécifiques avec la PM, celle-ci est donc principalement liée au copolymère par ponts H en solution. Cette importante différence avec le THF permet ainsi d'obtenir des ratios d'incorporation plus élevés pour une même vitesse de retrait dans le régime capillaire, car la PM n'a plus la même possibilité de s'échapper vers la solution. De plus, contrairement au THF, la quantité de PM prise dans les films préparés dans le chloroforme dépend de la force des ponts H mis en jeu dans le régime capillaire (Figures 1.9 et 1.11). On obtient à basses vitesses des ratios d'incorporation de l'ordre de 80% pour le NCOOH et de l'ordre de 60% pour le NOH (par rapport à la composition nominale en solution). Le solvant est donc d'une importance capitale dans la préparation des films minces supramoléculaires.²⁸

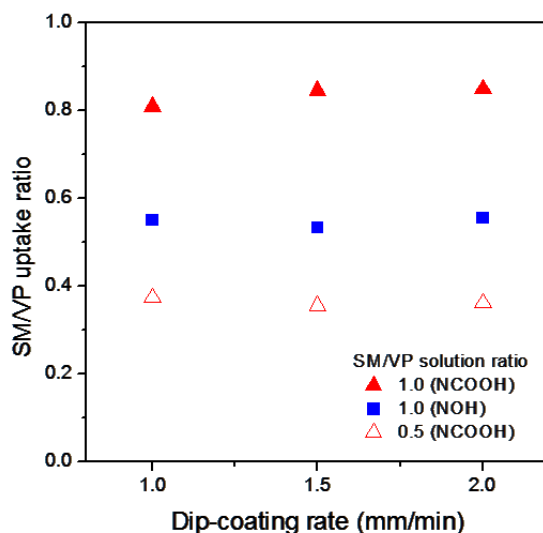


Figure 1.11. Ratios d'incorporation PM/VP en fonction de la vitesse de retrait dans les films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP(41,5k-17,5k) dans le chloroforme aux ratios molaires en solution (PM/VP) indiqués. Reproduite de la référence 28.

1.2.4 Exemples d'applications en films minces

L'auto-assemblage des CPB en nanostructures suscite de l'intérêt pour de nombreuses applications en nanotechnologie, notamment pour la fabrication de masques nanoporeux obtenus par nanolithographie.¹⁷ Les CPB sont en effet de très bons précurseurs pour la fabrication de systèmes à porosité contrôlée, la morphologie en cylindres verticaux étant la plus intéressante dans ce domaine afin d'obtenir des filtres à l'échelle du nanomètre.⁴¹ La taille des pores et leur espacement sont contrôlés par la périodicité naturelle du CPB ainsi que par la fraction volumique des blocs.¹ La destruction d'un des blocs par différentes techniques permet d'obtenir des films minces nanoporeux. Les techniques de dégradation sélective les plus communes sont l'ozonolyse, la thermodégradation, l'attaque acide ou basique et l'emploi de plasma ou de rayonnement ultraviolet.⁴¹ Ainsi plusieurs travaux dans la littérature ont rapporté ce genre de procédés pour une vaste gamme de CPB, tels que ceux de Guo et al. qui, à l'aide de films minces d'un copolymère tribloc poly(styrène-*b*-isoprène-*b*-lactide) (PS-PI-PLA) de morphologie cylindrique préparé par tournette, ont pu obtenir un matériau poreux de

type cylindrique par élimination du bloc PI par ozonolyse (Figure 1.12). Des cylindres perpendiculaires poreux peuvent par la suite être obtenus si le bloc PLA est à son tour éliminé par une attaque basique, tel que schématisé dans la Figure 1.12.⁴²

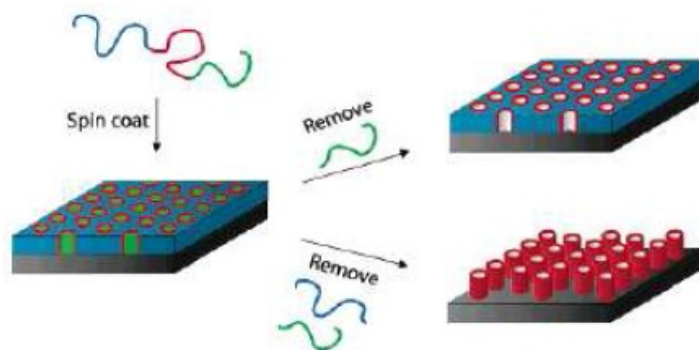


Figure 1.12. Représentation schématique de nanolithographie sur des films minces après extraction d'un ou deux blocs de PS-PI-PLA d'après Guo et al. Reproduite de la référence 42.

Le groupe Russell s'est plutôt intéressé à la réalisation de membranes poreuses de PS fabriquées à partir du dibloc poly(styrène-*b*-polyméthacrylate de méthyle) (PS-PMMA) en orientant les domaines cylindriques de PMMA perpendiculairement à la surface par l'application d'un champ électrique.⁴³ Le bloc PMMA est ensuite éliminé par rayonnement UV, qui par la même occasion permet la réticulation de la matrice PS, comme l'illustre la Figure 1.13.^{43,44} Une fois les films minces nanoporeux obtenus, des transferts de motifs peuvent être réalisés sur des surfaces solides. Park et al. furent les premiers, en 1997, à accomplir ce genre de transferts nanolithographiques à partir de masques de CPB.⁴⁵ Des monocouches de poly(styrène-*b*-butadiène) de morphologies sphérique ou cylindrique ont été déposées sur des substrats de nitrure de silicium, puis l'ozonation ou la réaction des liaisons doubles carbone-carbone du bloc polybutadiène avec du tétr oxyde d'osmium suivi d'une gravure par plasma, permettent l'apparition de piliers ou de trous sur les surfaces de nitrure de silicium.⁴⁵ Plusieurs autres applications nécessitent l'utilisation de membranes de CPB

nanoporeuses, tels que la fabrication de nanofils,⁴³ de filtres avec des pores de taille nanométrique,⁴⁵ de médias de stockage magnétique,^{43,46} de nanomatériaux métalliques,⁴⁷ etc.

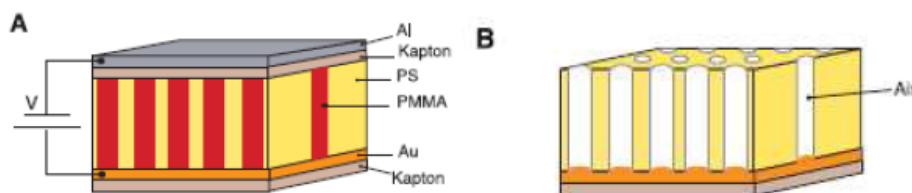


Figure 1.13. Représentation schématique de la préparation d'une matrice de PS nanoporeuse. **A)** Film de PS-PMMA obtenu après recuit thermique et application d'un champ électrique et **B)** après extraction du PMMA. Reproduite de la référence 43.

1.3 Matériaux photosensibles

1.3.1 Propriétés des azobenzènes

Les molécules de type azobenzène (AB) ou bis(phényl)diazène ont premièrement été utilisées dans l'industrie pour leur propriété de pigmentation très intense. La gamme de couleurs disponibles est très importante en remplaçant simplement un ou plusieurs hydrogènes benzoïques par des groupements électro-attracteurs et/ou électro-donneurs. Les AB peuvent également être utilisés dans plusieurs applications liquide-cristallines du fait de leur rigidité et de leurs propriétés anisotropes.^{48,49} Noble fut le premier, en 1856, à observer l'AB sous forme de « lamelles cristallines rouges-orangées ».⁵⁰ Cependant, ce n'est qu'en 1937 que Hartely mit en évidence la photo-isomérisation des AB par la présence de deux diastéréoisomères, E (trans) et Z (cis),⁵¹ comme le montre la Figure 1.14.⁵² La conformation trans est, dans la plupart des cas, la plus stable thermodynamiquement, tandis que l'isomère cis est métastable, la différence d'énergie entre les deux isomères étant d'environ 50 kJ/mol à température ambiante.⁵³ La réaction d'isomérisation trans à cis est un phénomène rapide (de l'ordre de quelques picosecondes), ce qui fait que les AB ne sont pas des molécules fluorescentes, sauf dans des cas bien particuliers. La barrière d'activation à franchir est d'environ 200 kJ/mol

dans le cas de l'AB présenté à la Figure 1.14 et la réaction inverse (cis vers trans) se fait par voie soit thermique ou photochimique. Le temps de relaxation de l'isomère cis vers l'isomère trans dépend grandement du degré et du type de substitution de l'AB, de la température et de la viscosité de milieu.^{54,55}

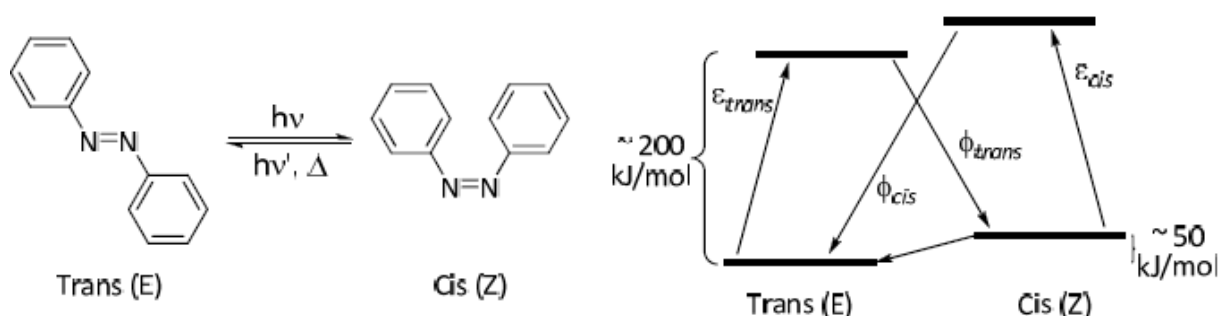


Figure 1.14. Photo-isomérisation de l'AB se produisant lors de l'absorption d'un photon, et diagramme d'énergie simplifié. Reproduite de la référence 52.

La Figure 1.15 dévoile les spectres d'absorption (à l'état thermodynamiquement stable) et les structures chimiques de base des trois grands types d'AB classifiés par Rau.⁵³ Cette classification dépend principalement des groupements présents sur les cycles aromatiques. Les structures de type azobenzène qui ne possèdent pas de substituants (ou avec des groupements alkyles qui n'altèrent presque pas le spectre) sont caractérisées par un spectre d'absorbance comportant deux bandes principales dans la région spectrale sélectionnée. Une bande très intense autour de 350 nm est associée à une transition électronique $\pi-\pi^*$ délocalisée sur l'ensemble de la molécule et une bande beaucoup moins intense, autour de 450 nm, est due à une transition électronique $n-\pi^*$. Cette dernière transition est interdite dans le cas des isomères *trans*, mais est permise avec l'isomère *cis*. Pour cette raison, cette bande est généralement plus intense dans la conformation *cis* que *trans*.⁵⁶ Dans le cas de cette première catégorie d'AB, les deux bandes sont bien séparées et le temps de demi-vie de l'isomère *cis* est long.

Dans le cas des aminoazobenzènes, des substitutions sont faites en position ortho ou para par un groupement électro-donneur, typiquement un groupement amine. Les niveaux

énergétiques associés aux bandes $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ se rapprochent par rapport au groupe des azobenzènes (non substitués), rendant très difficile la distinction de la bande $n-\pi^*$ qui est beaucoup moins intense que la bande voisine. L'isomérisation de retour cis-trans est alors plus rapide que dans le cas précédent. Le solvant utilisé affecte les spectres UV-vis chez les aminoazobenzènes : dans un solvant apolaire, ces molécules agissent davantage comme des azobenzènes (non substitués), alors que dans un solvant polaire, elles agissent plus comme des pseudo-stilbènes.⁵⁶

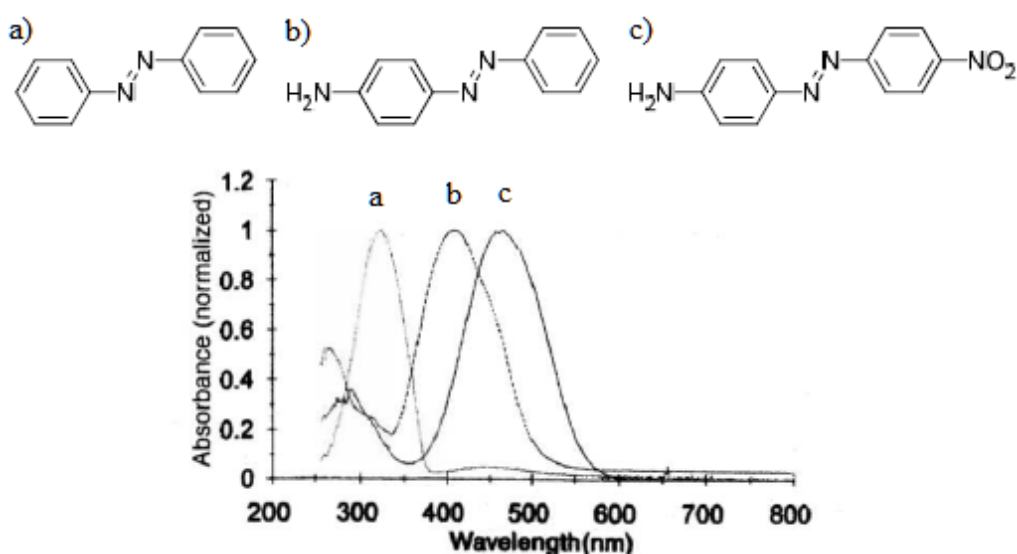


Figure 1.15. Spectres d'absorption UV-vis des trois classes d'AB : **a)** azobenzène, **b)** aminoazobenzène et **c)** pseudo-stilbène. Reproduite de la référence 55.

Le groupe des pseudo-stilbènes est constitué de molécules substituées en position para sur chaque cycle aromatique par un groupement électro-attracteur et électro-donneur. Leur spectre UV-vis ne présente qu'une seule bande $\pi-\pi^*$ large et intense qui englobe entièrement la bande $n-\pi^*$. Le temps de demi-vie de la forme cis est généralement très court, de l'ordre de quelques millisecondes en solution.^{54,56}

La Figure 1.16 illustre les changements structuraux qu'apporte l'isomérisation. Même si le mécanisme du passage entre les formes trans et cis n'est pas encore élucidé, la molécule

AB subit des modifications géométriques et l'apparition d'un moment dipolaire permanent. La distance entre les positions para de chaque cycle benzoïque de l'AB représenté à la Figure 1.16 passe de 9 Å dans la forme trans à 5,5 Å dans la forme cis. Le cis-AB donne également naissance à un moment dipolaire permanent de 3 Debyes (D), alors qu'il est nul pour l'isomère trans.⁵⁷ Aucune réaction parasite n'accompagne la réaction de photo-isomérisation de l'AB et ce type de molécules peut subir des très nombreux cycles d'isomérisation sans se dégrader, ce qui en fait la réaction photochimique connue la plus propre.⁵⁵ Ces caractéristiques uniques ont permis aux AB une ouverture sur une vaste gamme d'applications, tels que dans les matériaux intelligents et photomodulables, les interrupteurs moléculaires, les dispositifs de stockage optique et les cristaux liquides.^{53,54}

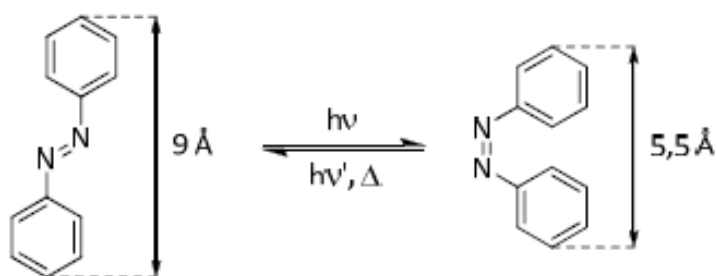


Figure 1.16. Changements géométriques d'un AB au court de la photo-isomérisation. Reproduite de la référence 57.

1.3.2 Les azo-polymères

L'incorporation d'un azobenzène dans une matrice polymère dans le but de modifier ses propriétés, de former des composites ou d'utiliser l'AB comme marqueur peut se faire de différentes façons.⁵⁸⁻⁶⁰ La plus simple est de dissoudre la molécule photo-active directement dans la matrice polymère, tel que le suggère la Figure 1.17a. Il n'y a alors essentiellement aucune interaction spécifique entre l'AB et la chaîne polymère.⁶¹ Ces systèmes sont simples à réaliser et rentables. Les propriétés du matériau dépendent de la concentration et de la nature de l'AB ainsi que du degré de compatibilité du mélange.⁵⁶ En principe, la concentration d'AB

et la composition du mélange sont des paramètres facilement contrôlables. Cependant, il existe de nombreuses caractéristiques indésirables qui limitent l'utilité des systèmes dopés azo/polymère. Une séparation de phases macroscopique ou l'agrégation entre les molécules d'AB sont souvent constatées, ce qui limite la quantité de molécules dopantes pouvant être introduite dans le système. Un autre désavantage majeur est la grande mobilité orientationnelle que peuvent adopter les AB dans la matrice polymère en raison des faibles interactions azobenzène-polymère.⁶¹ Toutes ces complications diminuent la stabilité temporelle et thermique du système, ce qui est peu acceptable pour des applications qui nécessitent un alignement parfait des AB ou une utilisation de longue durée.^{62,63}

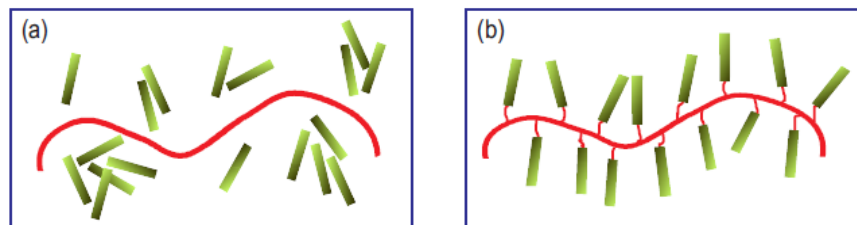


Figure 1.17. Représentations schématiques **a)** d'un dopage azobenzène/polymère conventionnel sans interactions spécifiques entre le polymère et l'azobenzène, et **b)** d'un azo-polymère possédant des groupements azoïques en chaînes latérales. Reproduite de la référence 61.

L'un des moyens de surmonter ces complications est de fixer par liens covalents les groupements azoïques sur le polymère en chaînes latérales (Figure 1.17b). Ces azo-polymères covalents permettent une incorporation homogène d'AB à haute concentration sans séparation de phases. Par conséquent, leurs propriétés optiques sont généralement de meilleure qualité que celles de leurs analogues dopés. De plus, le lien covalent entrave la relaxation orientationnelle et l'agrégation des groupements azoïques et la température de transition vitreuse (T_g) est normalement plus élevée que dans les mélanges dopés correspondants, générant ainsi une meilleure stabilité thermique et temporelle.⁶¹ Les azo-polymères possédant des groupements azoïques en chaîne latérale sont plus couramment rencontrés dans la

littérature et relativement peu de chercheurs se sont intéressés aux azo-polymères contenant des groupements azoïques en chaîne principale.⁵⁵ Izumi et al. ont été parmi les premiers à utiliser les AB comme co-monomères dans la synthèse de polymères conjugués, en raison de la rigidité, de l'abondance en électrons et du caractère conjugué des AB. Leur premier test avec le poly-paraphénylène, et un AB comme co-monomère dans la chaîne principale fut un succès. De plus, la photo-isomérisation des motifs de répétition d'AB était toujours possible, malgré la rigidité de la chaîne principale.⁶⁴

Les azo-polymères possèdent des propriétés de surface réversibles et contrôlables, des propriétés en optique non-linéaire intéressantes, et présentent un important dichroïsme (et biréfringence) photo-induit. Ainsi, des azo-polymères de toutes sortes d'architectures ont vu le jour et sont utilisés dans une multitude d'applications, tels que la fabrication d'interrupteurs photochromiques et de réseaux de diffraction,⁶⁵ la synthèse de micelles réversibles pour le transfert contrôlé de médicaments sous illumination,⁶⁶ ou pour modifier de façon réversible l'hydrophobicité d'une surface.⁶⁷

De nombreux groupes de recherche, dont celui de Barrett, ont démontré qu'un réseau de diffraction sur la surface d'un film mince de poly[4'-[[(2-(acryloyloxy)éthyl)éthyl]amino]-4-nitroazobenzène] est possible par gravure optique, comme le suggère la Figure 1.18. Le réseau est gravé sur le film mince (préparé par tournette) de l'azo-polymère à l'aide d'un laser d'écriture à argon ionisé (488 nm) polarisé. Un second laser hélium-néon (633 nm) non polarisé permet de suivre le processus. Le pas du réseau peut être directement contrôlé par l'angle entre le miroir et le faisceau d'incidence du laser polarisé ainsi que la longueur d'onde du laser d'écriture. Le seul moyen d'effacer les gravures obtenues est de chauffer le film au-dessus de la T_g de l'azo-polymère. Il est aussi possible de graver un nouveau réseau sur le précédent en changeant l'orientation de la surface afin d'obtenir une grille tridimensionnelle.^{67,68}

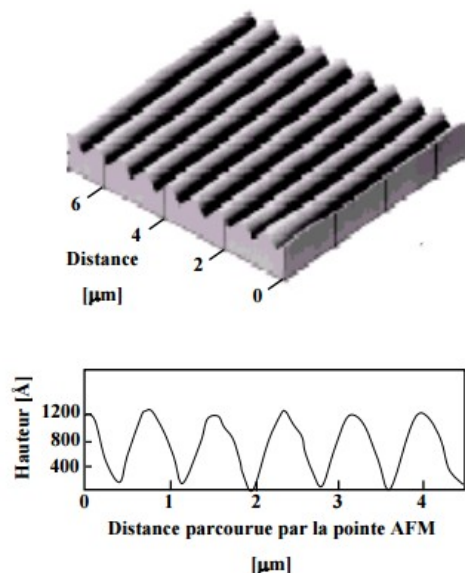


Figure 1.18. Vue AFM tridimensionnelle et profil d'une surface de film azo-polymère après écriture du réseau. Reproduite de la référence 68.

Yu et al. se sont intéressés à la synthèse d'un copolymère à blocs dont l'un des blocs est constitué d'unités de répétition de type AB et l'autre bloc de PEO. Ils ont démontré que les cylindres de PEO initialement orientés verticalement dans une matrice d'AB pouvaient être orientés horizontalement sous rayonnement polarisé, tel que schématisé à la Figure 1.19.⁶⁹

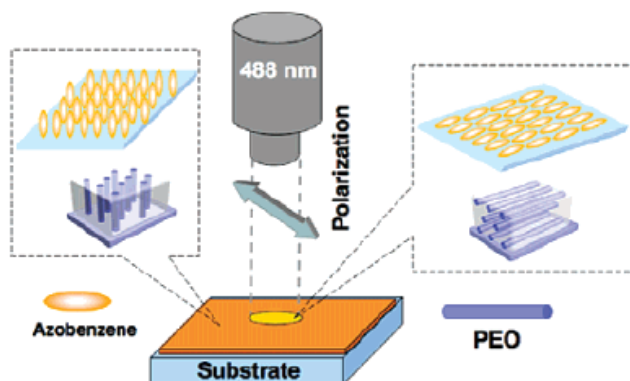


Figure 1.19. Schéma de l'alignement des cylindres de PEO dans la matrice d'AB avec et sans illumination à 488 nm sur la surface du film du CPB. Reproduite de la référence 69.

Ce genre d'azo-polymères (en chaîne principale et latérale) peut être très coûteux, ainsi que long et compliqué à réaliser par synthèse purement covalente.⁶¹ Pour cette raison, plusieurs groupes de recherche se sont intéressés aux complexes supramoléculaires de polymères et d'AB (Figure 1.20) dont la préparation est nettement plus simple et moins chère. Un autre intérêt des complexes supramoléculaires polymère/AB par rapport au simple dopage d'un polymère par des molécules AB est qu'ils minimisent la tendance des AB à s'agréger, améliorant ainsi leurs propriétés optiques et leur stabilité tout en maintenant la possibilité d'élimination sélective des AB liés au polymère sans difficulté.^{70,71} Ces complexes supramoléculaires peuvent être réalisés via diverses interactions telles que les ponts H, les interactions ioniques, les liaisons halogène, les coordinations métalliques ou une combinaison de celles-ci.⁷²⁻⁷⁴ Gao et coll. furent les premiers, en 2007, à obtenir des surfaces gravées par photo-induction d'un complexe supramoléculaire entre un homopolymère (P4VP) et un AB (4'-carboxy-4-(méthylamino)azobenzène) en démontrant que la liaison hydrogène pyridine-carboxyle qui se forme est suffisamment forte pour ce genre d'application.^{65,75} Zettsu et coll. ont par la suite démontré l'importance de la liaison hydrogène dans la formation de réseaux photo-induits avec des complexes polymère/AB liquides-cristallins.^{65,76}

En 2010, Vapaavuori et coll. ont pu obtenir des réseaux de diffraction en utilisant un complexe supramoléculaire de P4VP et d'un bisazobenzène (le Disperse Yellow 7), qui met en jeu des liaisons hydrogène entre l'homopolymère et le groupement hydroxyle du chromophore.⁷⁷ Ils ont pu déterminer le ratio molaire AB/VP le plus efficace pour la formation des réseaux de diffraction, qui s'est avéré être de 0,5. Par la suite, en 2012, ils ont pu obtenir des résultats similaires avec le même homopolymère P4VP en utilisant le colorant 2NHA, un bisazobenzène nouvellement synthétisé et comportant un groupement hydroxyle capable de se lier par ponts H au P4VP. Des réseaux de diffraction avec un excellent photo-alignement ont pu être réalisés sur une large gamme de concentrations en colorant 2NHA et sur un large intervalle de longueurs d'onde d'écriture (même au-dessus de 600 nm).⁷⁸ Plus récemment encore, de nombreux travaux ont mis au point des complexes supramoléculaires pouvant générer des réseaux de façon efficace et mettant en jeu d'autres interactions que les liaisons hydrogène, telles que les interactions ion-ion, en utilisant un polyélectrolyte ou des matériaux sol-gel.⁷⁹⁻⁸⁰ Priimagi et coll. ont ainsi démontré que les films d'azo-polymères complexés par

l'intermédiaire d'une liaison halogène améliore grandement la formation des réseaux gravés par rapport aux complexes analogues utilisant les ponts H. Cette amélioration a été attribuée à la plus grande directionnalité des liaisons halogène par rapport aux liaisons hydrogène.⁸¹ X. Wang du groupe Bazuin a pu obtenir des réseaux de diffraction en utilisant un complexe supramoléculaire mettant en scène des interactions ioniques entre le poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle) quaternisé et l'orange de méthyle.⁸²

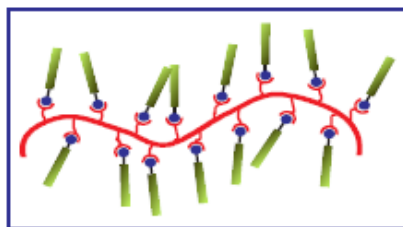


Figure 1.20. Représentation schématique d'un complexe azo-polymère supramoléculaire où des interactions non-covalentes sont utilisées pour fixer les groupements azoïques à la chaîne principale du polymère. Reproduite de la référence 61.

Le groupe de Stamm est parmi les rares à avoir étudié les complexes supramoléculaires CPB/AB, particulièrement en films minces. La Figure 1.21 dévoile l'impact du solvant utilisé sur la complexation du PS-P4VP avec le HABA. Des cylindres de P4VP/HABA orientés parallèlement au substrat sont en effet obtenus en utilisant le chloroforme, tandis que les structures cylindriques sont orientées perpendiculairement en utilisant le 1,4-dioxane. Par la suite, des films nanoporeux ont pu être obtenus en éliminant le HABA par l'intermédiaire d'un solvant sélectif. Ces films ont ensuite servi en tant que masques pour la fabrication des nanopiliers de nickel par électrodéposition.³⁷ Stamm et coll. n'ont pas, dans ce cas précis, tiré profit du caractère photosensible des films minces obtenus dans leur recherche. En effet, très peu d'études se sont intéressées à ce phénomène dans les complexes de CPB. En films épais, Del Barrio et al. ont publié, en 2013, un article étudiant l'anisotropie optique, la T_g , l'absorption et la morphologie des complexes supramoléculaires de PS-P4VP et de P4VP avec un AB contenant une fonction acide carboxylique.⁸³ Saiz et coll. se sont intéressés à la

formation de micelles d'un complexe supramoléculaire de PS-P4VP et d'un diazophénol pouvant former des ponts H entre le bloc P4VP du copolymère et le groupement hydroxyle du chromophore.⁸⁴ Ils ont pu mettre en évidence la dépendance de la morphologie micellaire obtenue avec la concentration de diazophénol ajoutée, ainsi que l'amélioration des propriétés d'anisotropie optique comparée au complexe supramoléculaire analogue avec l'homopolymère P4VP.⁸⁴ Cependant, le nombre de publications dans la littérature étudiant les complexes supramoléculaires de CPB/AB en films minces et leurs propriétés photochimiques reste limité.

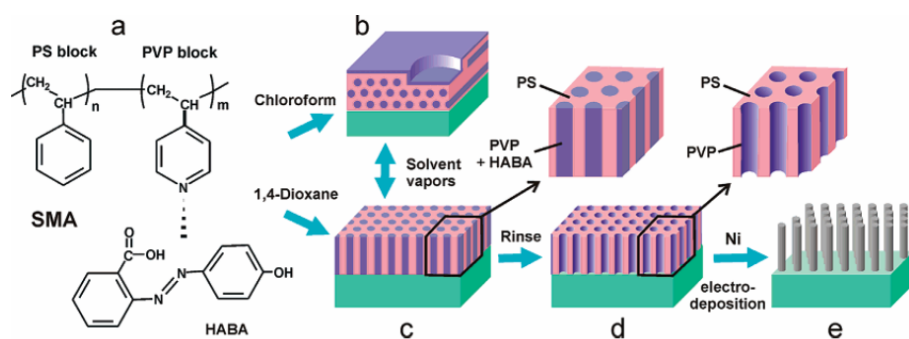


Figure 1.21. Schéma représentant le processus utilisé pour la formation de films minces de PS-P4VP/HABA. Reproduite de la référence 37.

1.4 Objectifs et contenu du mémoire

Les objectifs de ce mémoire se divisent en trois grandes parties, rapportées au Chapitre 3. Le premier objectif est de contrôler de façon supramoléculaire la morphologie des films minces de PS-P4VP obtenus par trempage, tout en analysant l'influence du solvant et de la nature de la PM sur le système, afin de compléter les études préliminaires de S. Roland portant sur la composition et la morphologie des films minces trempés préparés à partir du THF et du chloroforme. L'influence de la vitesse de retrait et de la nature des solvants (THF, p-dioxane, chloroforme et toluène) et des PM (NCOOH et NOH) utilisés sur la composition des films minces devra premièrement être élucidée, avant de pouvoir interpréter les différences morphologiques observées dans les différents systèmes. La possibilité pour les solvants de

former des ponts-H avec la PM, leur sélectivité à l'un des blocs du PS-P4VP, ainsi que la force des ponts H entre la PM et le bloc P4VP sont en effet susceptibles de grandement influencer l'organisation en solution et la composition finale des films minces secs en fonction de la vitesse de retrait, et donc la morphologie produite par l'auto-assemblage des CPB en films minces. Les études réalisées dans cette section ont contribué à la publication d'un article en juillet 2015 dans *Macromolecules* (référence 89 : Roland, S.; Gamys, C. G.; Grosrenaud, J.; Boissé, S.; Pellerin, C.; Prud'homme, R. E.; Bazuin, C. G. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4823-4834).

En raison de la quantité limitée d'articles portant sur les complexes supramoléculaires CPB/AB en films minces, la deuxième Section du Chapitre 3 se concentre sur les complexes supramoléculaires et photosensibles de PS-P4VP/AB. L'objectif initial était de contrôler un passage entre les morphologies sphérique et cylindrique en illuminant de façon continue les films minces durant le trempage. Les AB sont en effet capables de s'isomériser par absorption d'un photon. Le passage d'un isomère trans à cis lors de la formation du film mince pourrait ainsi faire évoluer l'équilibre thermodynamique de l'auto-assemblage du CPB vers une morphologie supérieure en gonflant davantage la phase P4VP/AB. L'influence de l'irradiation (durant, avant et après le retrait) et du solvant (THF et toluène) sur l'épaisseur, la composition et la morphologie des films minces photosensibles sera étudiée en utilisant les complexes de PS-P4VP avec le BHAB (4-hydroxy-4'-butyl-azobenzène). Une partie de ce travail a été publiée dans *ACS Macro Letters* (Vapaavuori, J.; Grosrenaud, J.; Pellerin, C.; Bazuin, C. G. *ACS Macro Letters* **2015**, *4*, 1158-1162).

Les objectifs de la troisième partie du Chapitre 3 sont de déterminer l'influence du temps de demi-vie de l'AB et de la masse molaire du PS-P4VP utilisés sur les paramètres étudiés précédemment. Pour cela, un complexe de PS-P4VP/CHAB (4-hydroxy-4'-cyano-azobenzène) dont l'azobenzène possède un temps de demi-vie très court par rapport à celui du BHAB et un complexe de PS-P4VP/BHAB de masse molaire moyenne supérieure ont été sélectionnés.

Le Chapitre 2 décrit la préparation des échantillons, les paramètres expérimentaux importants et les techniques de caractérisation utilisées et mises au point dans ce mémoire. Enfin, le Chapitre 4 conclut ce mémoire en donnant une analyse globale des résultats obtenus

et en suggérant les travaux supplémentaires qui pourraient être faits ainsi que les perspectives pour de potentiels futurs projets de recherche.

Chapitre II : Partie expérimentale

2.1 Préparations des échantillons

Ce travail de recherche a sollicité l'étude de trois copolymères à blocs PS-P4VP de masses molaires moyennes en nombre différentes. Les premières expériences liées à l'étude des complexes de films minces trempés de PS-P4VP/NCOOH et PS-P4VP/NOH ont été réalisées avec le PS-P4VP(37,5k-16k). L'étude morphologique de ces films a pu être entreprise avec ce CPB. Cependant, à cause de l'épuisement du CPB de départ, il a fallu utiliser un autre copolymère PS-P4VP pour l'étude par spectroscopie infrarouge (IR) de ces complexes PS-P4VP/NCOOH et PS-P4VP/NOH. Le PS-P4VP(36,5k-16k) a été choisi pour remplacer le PS-P4VP(37,5k-16k) pour ces expériences IR étant donné que leur masse molaire moyenne en nombre ainsi que leur pourcentage de P4VP en masse sont très proches. Le PS-P4VP(36,5k-16k) ainsi que le PS-P4VP(24k-9,5k) ont ensuite été utilisés pour les études de la complexation avec des petites molécules photosensibles de type azobenzène (Sections 3.2 et 3.3). Tous ces CPB ont été fournis par Polymer Source.

Tableau 2.1. Liste des copolymères à blocs PS-P4VP utilisés et leurs caractéristiques.

Masse molaire moyenne en nombre (g/mol)	Indice de polymolécularité (IP)	Pourcentage massique de P4VP
PS-P4VP(37,5k-16k)	1,3	29,9
PS-P4VP(36,5k-16k)	1,15	30,4
PS-P4VP(24k-9,5k)	1,10	28,4

Les petites molécules utilisées sont le 1-naphtol (NOH > 99%), l'acide 1-naphtoïque (α) (NCOOH > 97%), le 4-hydroxy-4'-butyl-azobenzène (BHAB > 98%) et le 4-hydroxy-4'-

cyano-azobenzène (CHAB > 98%), respectivement fournis par Sigma-Aldrich, Fluka, Tokyo Chemical Industry et Beam Co.

Les solvants utilisés pour la préparation des solutions de PS-P4VP(/PM) sont le THF, le toluène, le chloroforme et le p-dioxane. Les deux premiers solvants, fournis dans des cylindres métalliques par Fisher Scientific, ont été purifiés dans un système sous argon (PureSolv MD7) permettant d'obtenir des solvants ultra-purs à 99,9%. Le chloroforme (99,8%) et le p-dioxane (99,9%) ont quant à eux été respectivement vendus par EMD et Fisher Scientific et utilisés sans purification.

Des substrats d'environ 15x10 mm² ont été découpés à partir de gaufrettes de silicium obtenues de University Wafer. Ces substrats ont d'abord été rincés à l'eau Milli-Q puis plongés pendant au moins 30 min dans une solution « piranha », constituée d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène dans un ratio volumique de 3:1, et maintenue à une température de 150 °C. L'acide sulfurique (95-98%) a été obtenu de BDH Chemicals et le peroxyde d'hydrogène (30%) de EMD. Les substrats de silicium ont une nouvelle fois été lavés à l'eau Milli-Q à leur sortie de la solution piranha, puis séchés sous un flux d'azote et entreposés dans un endroit propre, un jour au maximum avant leur utilisation.

Les solutions de PS-P4VP(/PM) ont été préparées de la façon suivante (sauf indication contraire). D'abord, 50 ou 25 mg de copolymère sont pesés puis dissous dans 5 ml de solvant prélevés à l'aide d'une pipette jaugée de 5,0 ml pour obtenir une solution de concentration massique en polymère de 10,0 ou 5,0 mg/ml. Il est très important lors de la préparation des solutions d'ajouter la PM et le CPB avant le solvant afin que la PM puisse être dissoute en même temps que le PS-P4VP et puisse ainsi pénétrer à l'intérieur des micelles de P4VP sans difficulté (surtout lors de l'utilisation du toluène). La quantité de PM est pesée en tenant compte du ratio molaire PM/VP que l'on souhaite obtenir. Les solutions sont ensuite agitées à l'aide d'un agitateur magnétique toute la nuit à température ambiante si le solvant utilisé est le chloroforme, le p-dioxane ou le THF, et à 85 °C dans un bain d'huile pour le toluène. Les vials contenant les solutions sont scellés par du parafilm (Pechiney) afin d'éviter les pertes de solvant par évaporation. Les solutions sont par la suite filtrées à travers deux filtres de PTFE (Chromspec) de 0,45 µm et 0,20 µm à la fois dans un nouveau vial propre. La plupart des solutions sont utilisables pendant au moins un mois avant de se détériorer (évaporation du

solvant et/ou de la PM, contamination, hydratation...). Le ratio molaire PM/VP des complexes est indiqué, lorsque pertinent, en indice après la PM. Par exemple, pour le complexe de PS-P4VP/BHAB_{0,25}, le ratio molaire BHAB/VP est de 0,25/1.

Toutes les séries de trempage, que ce soit sans irradiation, sous irradiation, ou à partir de solutions pré-irradiées, ont été effectuées avec le même appareil KSV NIMA «dip-coater» (KN4001) sur une table optique, à température et pression ambiantes. Cet appareil motorisé qui sert normalement pour les transferts de type Langmuir-Blodgett permet de tenir le substrat et de programmer des vitesses d'immersion dans la solution et de retrait du substrat entre 0,1 et 100 mm/min. Les substrats de silicium ont été immergés verticalement dans la solution à une vitesse constante de 5,0 mm/min, jusqu'à ce que le substrat soit à 8 mm de profondeur dans la solution. Les substrats sont laissés 30 s dans la solution avant d'en être retirés à la vitesse désirée, typiquement entre 0,1 et 80 mm/min. Les spectres infrarouge (IR) de ces films trempés sont ensuite enregistrés dans la journée même pour les systèmes de PS-P4VP/NOH et de PS-P4VP/NCOOH, à cause de l'évaporation relativement rapide de ces deux PM une fois le film mince formé. Les complexes de BHAB et de CHAB ne sont pas affectés de manière significative par ce phénomène d'évaporation rapide en raison de leurs masses molaires plus élevées. La quantité de BHAB reste constante dans les films minces trempés de PS-P4VP/BHAB deux semaines après leur retrait en trempage. Leurs spectres IR peuvent donc être mesurés plusieurs jours après le trempage sans risque de perte de PM. Une diode électroluminescente (LED) (Prizmatix FC5 Multichannel LED light source) à une longueur d'onde de 365 nm et à une puissance d'environ 40 mW/cm² a été utilisée pour irradier les films minces en formation pendant le trempage. Le centre du faisceau lumineux collimaté de 1 cm de diamètre est centré sur le substrat et placé légèrement au-dessus de l'interface solution/air. La source LED illumine la zone de contact solution/substrat durant toute la durée du trempage (immersion-attente-retrait). Les échantillons pré-irradiés sont obtenus par trempage d'un substrat de silicium dans une solution de PS-P4VP/BHAB préalablement irradiée pendant 20 min par cette même source LED. Le trempage se fait immédiatement après les 20 minutes d'illumination.

2.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Toutes les images AFM obtenues lors de cette recherche l'ont été par mode contact intermittent en utilisant un contrôleur Nanoscope V couplé à un microscope «Digital Instrument Multimode» aux conditions de température et pression ambiantes. Des pointes Nanoworld (Arrow-NCR, Al-coated, constante de force 42 N/m, fréquence d'oscillation 285 kHz)⁷⁴ ont été utilisées afin de balayer les surfaces. Les images AFM présentées dans ce mémoire sont toutes des images topographiques des surfaces, sauf si mentionné autrement. Plusieurs surfaces ont été immergées dans le méthanol (99,5% Sigma-Aldrich) pendant au moins 30 s et au plus 2 min afin d'éliminer la PM présente dans les films, ce qui permet parfois de révéler la morphologie présente à la surface des films minces ou d'obtenir des images AFM de meilleure qualité. Les images de films rincés au méthanol seront identifiées tout au long de ce mémoire.

2.3 Spectroscopie infrarouge-réflexion totale atténuée (ATR-IR)

Les spectres IR des films minces ont été obtenus par réflexion totale atténuée polarisée à angle rasant (GATR) avec un spectromètre Bruker Optics Tensor 27 muni d'un détecteur MCT (tellurure de mercure et de cadmium). Les spectres ont été enregistrés en absorbance à une résolution de 4 cm⁻¹ par une accumulation de 512 interférogrammes. L'accessoire ATR employé est un Harrick VariGATR équipé d'un cristal ATR en germanium, en forme de demi-sphère, et toutes les mesures ont été prises sous lumière polarisée p à un angle d'incidence de 60°. Dans ces conditions, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans le film mince est d'environ 300 nm à 1700 cm⁻¹ et 500 nm à 1000 cm⁻¹. Afin d'obtenir une meilleure intensité, les substrats de silicium ont été mis en contact proche du cristal à l'aide d'une presse. Le cristal ATR a été nettoyé avec de l'acétone HPLC (99,9%) fourni par Sigma-Aldrich entre chaque mesure d'échantillon.

Tous les spectres d'étalonnage permettant de quantifier le ratio molaire PM/VP dans les films trempés ont également été mesurés avec cet instrument. Afin de limiter l'effet de la variation de la profondeur de pénétration à l'intérieur de l'échantillon avec le nombre d'ondes,

des bandes dans la même région spectrale pour la PM et le CPB ont été sélectionnées. Dans le cas des systèmes PS-P4VP/NOH et PS-P4VP/NCOOH, cinq solutions étalons de différents ratios molaires PM/VP connus (0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0) de 5,0 mg/ml dans le chloroforme ont été préparées comme décrit dans la Section 2.1. Ces solutions ont ensuite été déposées goutte à goutte sur des surfaces de silicium, obtenant ainsi des films de 200 à 300 nm d'épaisseur. Les spectres IR de ces films ont été enregistrés dans les conditions présentées ci-dessus et dans les 15 min suivant leur dépôt afin d'éviter une perte trop importante de NOH ou de NCOOH par évaporation. Cette opération est répétée trois fois pour chaque ratio d'étalonnage et la moyenne des 3 spectres est utilisée pour tracer la droite d'étalonnage. La bande à 1493 cm^{-1} du PS-P4VP et les bandes à 1387 et 1510 cm^{-1} respectivement du NOH et du NCOOH ont été choisies pour l'étalonnage afin de déterminer le ratio d'incorporation (RI) de PM pris dans les films minces trempés. La position de ces bandes est fixe d'un échantillon à l'autre, que ce soit dans les spectres des films minces trempés ou dans les films d'étalonnage déposés sur silicium. Une description plus détaillée de cette procédure d'étalonnage sera présentée dans la partie 3.1.

L'étalonnage IR a été établi par une autre approche dans le cas des complexes de BHAB. Quatre solutions étalons de différents ratios molaires PM/VP (0; 0,060; 0,12; 0,25) ont été préparées dans le chloroforme à 10 mg/ml pour le copolymère à blocs PS-P4VP(24k-9,5k) et cinq solutions étalons de ratios molaires PM/VP (0; 0,060; 0,12; 0,18; 0,25) pour le copolymère à blocs PS-P4VP(36,5k-16k). Ces solutions contenant un ratio PM/VP quatre fois moins grand que pour les systèmes équimolaires de NOH ou NCOOH, la droite d'étalonnage ne dépasse pas un ratio molaire de 0,25. Les spectres d'étalonnage sont obtenus en déposant directement goutte à goutte les solutions étalons sur le cristal ATR, et l'acquisition débute lorsque tout le solvant est évaporé. Cette procédure est répétée trois fois pour chaque solution d'étalonnage et les conditions de mesures sont les mêmes que décrite dans le premier paragraphe de cette Section. Les bandes à 1493 et 1505 cm^{-1} dues au PS-P4VP et au BHAB sont respectivement choisies pour quantifier le ratio molaire PM/VP des films minces trempés. Ces bandes se superposent toutefois partiellement et l'intensité de la bande BHAB à 1505 cm^{-1} est très faible dans les films préparés à basses vitesses de retrait. Il a donc fallu intégrer la dérivée seconde des bandes en question afin de mieux les séparer. Cette méthode a été utilisée

pour les deux systèmes de BHAB complexés aux CPB PS-P4VP(24k-9,5k) et PS-P4VP(36,5k-16k). Une droite d'étalonnage pour le PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB a également été faite pour des ratios molaires plus élevés en utilisant 8 solutions étalons de ratios molaires connus (0; 0,06; 0,12; 0,18; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0). Les bandes utilisées et la méthode d'acquisition des spectres sont les mêmes que pour la droite d'étalonnage allant uniquement à un ratio molaire de 0,25 ; cependant, l'intégration des bandes a été opérée de façon classique sur les spectres d'absorbance et non sur leur dérivée seconde.

L'étalonnage pour le complexe PS-P4VP/CHAB a été faite de la même manière que pour le BHAB. Cinq solutions étalons de différents ratios molaires PM/VP (0; 0,060; 0,12; 0,18; 0,25) ont été préparées dans le chloroforme à 10 mg/ml. Les conditions de dépôt sur cristal ATR sont les mêmes que pour le BHAB. Les bandes à 1493 et 2227 cm^{-1} du PS-P4VP et du CHAB sont respectivement choisies pour l'étalonnage. Comme pour les complexes de NOH, NCOOH et BHAB, la position de ces bandes est indépendante du ratio molaire et elles sont donc parfaitement utilisables. La bande à 2227 cm^{-1} , qui correspond à la vibration d'élongation du groupement cyano, est parfaitement isolée des autres bandes ainsi que de la région influencée par le substrat de silicium et son intensité est importante même dans les films contenant peu de CHAB. L'intégration classique de cette bande a permis d'obtenir des valeurs moins dispersées et plus précises qu'avec la méthode de dérivées secondes utilisée pour le système PS-P4VP/BHAB.

L'ATR est une méthode particulièrement efficace pour obtenir un spectre de bonne intensité d'une couche mince.⁸⁵ Un faisceau infrarouge illumine le cristal ATR à un angle d'incidence θ qui doit être supérieur à l'angle critique θ_c de telle sorte que la réflexion soit totale à l'interface cristal/échantillon.⁸⁶ L'angle critique est défini par l'Équation (2.1) suivante :

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1} \quad (2.1)$$

où n_1 représente l'indice de réfraction du cristal et n_2 l'indice de réfraction de l'échantillon. Le faisceau réfléchi à l'interface cristal/échantillon génère une onde évanescente à la surface du cristal qui pénètre à l'intérieur de l'échantillon (quelques centaines de nm dans le cas présent). Cette profondeur de pénétration (d_p) dépend de plusieurs facteurs : les indices de réfraction du

cristal (n_1) et de l'échantillon (n_2), l'angle d'incidence (θ) et la longueur d'onde (λ) comme illustré par l'Équation 2.2 :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (2.2)$$

L'échantillon absorbe une partie de l'énergie de l'onde évanescente et la lumière IR qui atteint le détecteur est alors atténuée, ce qui permet l'obtention d'un spectre IR d'absorption. Dans notre cas, seuls les moments de transition dipolaires dans le plan parallèle au plan d'incidence seront en interaction avec le faisceau IR en raison de la polarisation p choisie. Cette polarisation rend possible une amplification du signal dans les conditions d'ATR à incidence rasante, lorsqu'un substrat d'indice de réfraction élevé (comme le silicium, où $n_2 = 3,7$) est utilisé.^{85,86}

2.4 Ellipsométrie

L'épaisseur des films minces trempés a été mesurée à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique M-2000V (J. A. Woollam) à un angle de 45° en utilisant différents modèles de Cauchy. La couche naturelle de 2 à 3 nm d'épaisseur d'oxyde de silicium (SiO₂) présente sur un substrat de silicium (sans film déposé à la surface) a été mesurée à l'aide d'un modèle de Cauchy, et a été prise en compte dans le développement des méthodes. L'ellipsométrie est une technique non destructive, fiable, rapide et qui moyenne l'épaisseur du film sur une large zone de surface.^{87,88}

2.5 Spectroscopie UV-visible (UV-vis)

Les spectres d'absorption UV-vis ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Ocean Optics 2000+ couplé à une source lumineuse DH-mini UV-Vis-NIR, qui est un assemblage de lampes au deutérium et halogène. Des solutions de 0,0085 mg/ml de BHAB ou de CHAB purs dans le THF et de 0,017 mg/ml de BHAB pur dans le toluène ont été préparées par dissolution directe de la PM dans le solvant voulu. Les solutions de PS-P4VP/BHAB_{0,25} dans le THF, de

PS-P4VP/BHAB_{0,50} dans le toluène et de PS-P4VP/CHAB_{0,25} dans le THF, toutes de 0,050 mg/ml (en copolymère), ont été préparées par dilution à partir de solutions mères de 10 mg/ml (en copolymère). Les spectres UV-vis sans irradiation ont d'abord été mesurés pour toutes les solutions dans une région spectrale de 300 à 900 nm. Les solutions placées dans des cuvettes en quartz de parcours optique de 1 cm ont ensuite été irradiées pendant 5 min à 365 nm avec une LED d'une puissance de 40 mW/cm², la même qu'utilisée dans les expériences de trempage sous irradiation. La source LED éteinte, les spectres de relaxation ont été mesurés à intervalles réguliers pendant 60, 30 ou 5 min selon les systèmes. Ces spectres permettent de tracer les graphiques de l'absorption maximale (autour de 365 nm) en fonction du temps de relaxation et d'extraire les temps de demi-vie ($\tau_{1/2}$) et le pourcentage d'isomères cis dans le système à l'état photo-stationnaire. Des expériences similaires ont été faites sur des films minces de PS-P4VP/BHAB préparés à partir de solutions de 10 mg/ml dans le THF (BHAB/VP = 0,25) et dans le toluène (BHAB/VP = 0,50). Ces films ont été obtenus par tournette sur des substrats de verre, à environ 1000 tours/min pendant 30 s.

2.6 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les échantillons pour la RMN ¹H ont été préparés de la même façon que les solutions de trempage (Section 2.1), à une concentration de 5,0 mg/ml (en copolymère) et en utilisant les solvants deutérés appropriés, à savoir le toluène-d₈ (99,6% d'atomes D) et le THF-d₈ (99,5% d'atomes D) fournis par Sigma-Aldrich. Un instrument Bruker Avance de 400 MHz a permis d'obtenir les spectres RMN ¹H en solution.

2.7 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

L'étude de la diffusion dynamique de la lumière a été faite avec des solutions de 0,3 mg/ml pour les complexes de PS-P4VP/NOH et PS-P4VP/NCOOH et de 0,5 mg/ml pour les complexes de PS-P4VP/BHAB et PS-P4VP/CHAB. Leur préparation suit la description de la Section 2.1. Les mesures ont été effectuées avec un appareil Brookhaven BI-200SM muni d'un laser à 532 nm, à un angle de 90° et à une température de 20 °C, contrôlée par un bain

d'eau thermostaté. Chaque valeur (moyenne cubique) de rayon hydrodynamique (R_h) est la moyenne de cinq mesures prises avec un même échantillon après deux minutes d'analyse et dont la polydispersité était inférieure à 0,1.

Chapitre III : Résultats et Discussion

3.1 Influence du solvant sur la morphologie et la composition des films minces supramoléculaires de PS-P4VP

Une première étude a porté sur l'influence du solvant (et par la même occasion l'influence de la PM) sur la morphologie et la composition des films minces de PS-P4VP complexés de façon supramoléculaire aux PM de NOH et de NCOOH, obtenus par trempage à différentes vitesses de retrait. Cette partie est associée à un article publié en juillet 2015 dans *Macromolecules* (référence 89). Certaines données expérimentales de l'article, obtenues par des coauteurs, seront utilisées ici afin de mieux décrire les résultats obtenus. Une mention explicite sera faite à chaque occasion.

Des expériences préliminaires par S. Roland avaient déjà permis de comparer les morphologies des films minces trempés de PS-P4VP/NCOOH et de PS-P4VP/NOH obtenus à partir de solutions dans le chloroforme avec celles dans le THF (voir les Sections 1.2.2 et 1.2.3).²⁸ Ainsi, l'étude de l'influence du solvant a été poursuivie en comparant quatre solvants (THF, chloroforme, p-dioxane et toluène) possédant différentes caractéristiques (sélectivité relative au bloc de PS, possibilité de former des liaisons hydrogène avec les PM, pression de vapeur saturante, viscosité,...). Cette partie va uniquement traiter des différences de composition en NOH et NCOOH pris dans les films minces trempés dans les quatre solvants mentionnés en fonction de la vitesse de retrait, ainsi que des changements morphologiques observés dans trois solvants sélectionnés (THF, chloroforme et toluène). Il sera aussi intéressant de comparer l'effet de la force des ponts H dans ces différentes conditions. A cause d'un manque de CPB, l'étude IR de la composition des films a été effectuée avec le copolymère PS-P4VP(36,5k-16k) tandis que les images AFM ont été prises pour des films minces de PS-P4VP(37,5k-16k). Les données DLS du copolymère PS-P4VP(36,5k-16k) seront également discutées afin de caractériser la nature micellaire ou non des solutions.

3.1.1 Caractérisation des solutions

Étant donné la forte sélectivité (dans l'ordre décroissant) du toluène, du p-dioxane et du THF au bloc PS, on s'attend à ce que ces solutions soient micellaires (sauf si la masse molaire du bloc P4VP est suffisamment faible dans le cas du THF).^{89,90} Au contraire, on prévoit que la solution dans le chloroforme soit non-micellaire puisque ce solvant est non sélectif; il dissout complètement les deux blocs de PS et de P4VP.⁹¹ Le caractère micellaire ou non des solutions est confirmé par les données DLS du copolymère pur en solution et en ratio équimolaire avec NOH et NCOOH. Le Tableau 3.1 montre que des micelles de P4VP (ou P4VP/PM) sont présentes dans les solutions de toluène, de p-dioxane et de THF. La taille des micelles suit l'ordre décroissant, toluène > p-dioxane > THF, ce qui correspond à l'ordre d'insolubilité décroissante du P4VP dans ces solvants. Aucun signal n'est détecté dans le chloroforme, soulignant bien l'absence de micelles.⁸⁹ Dans l'article associé, une valeur de R_h d'environ 9 nm a été obtenue pour le PS-P4VP(41,5k-17,5k) dans le chloroforme, avec et sans PM (PM/VP = 1), à l'aide d'un appareil Wyatt. Cette valeur, qui indique la présence de chaînes individuelles de PS-P4VP(/PM) libres en solution, est proche de la valeur calculée de 8 nm et est en accord avec l'absence de micelles pour le PS-P4VP(36,5k-16k).⁸⁹ L'intensité de diffusion pour des chaînes isolées est plus importante pour le PS-P4VP(41,5k-17,5k), en raison de sa masse molaire un peu plus élevée que celle du PS-P4VP(36,5k-16k), d'où une mesure possible du rayon hydrodynamique. La sensibilité des appareils utilisés n'était pas la même et pourrait également jouer un rôle. Quel que soit le solvant, la taille des micelles n'est pas significativement perturbée par la présence de PM, comme le soulignent les valeurs du rayon hydrodynamique (R_h) dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1. Rayons hydrodynamiques (R_h) obtenus par diffusion dynamique de la lumière du PS-P4VP(36,5k-16k) pur et en présence équimolaire (PM/VP = 1) de NOH ou NCOOH dans les différents solvants étudiés.

Solvant	Échantillon	R_h (nm)
THF	PS-P4VP	24,3
	PS-P4VP/NCOOH (1:1)	25,8
	PS-P4VP/NOH (1:1)	25,1
p-Dioxane	PS-P4VP	30,8
	PS-P4VP/NCOOH (1:1)	30,5
	PS-P4VP/NOH (1:1)	30,2
CHCl ₃	PS-P4VP	NS
	PS-P4VP/NCOOH (1:1)	NS
	PS-P4VP/NOH (1:1)	NS
Toluène	PS-P4VP	39,0
	PS-P4VP/NCOOH (1:1)	38,2
	PS-P4VP/NOH (1:1)	37,8

NS : Aucun signal détectable

3.1.2 Composition des films minces trempés

Les quantités de NOH et de NCOOH intégrés dans les films lors du trempage, le «ratio d'incorporation» (RI), ont pu être déterminées par spectroscopie ATR-IR. L'intensité des bandes d'étalonnage à 1387 cm^{-1} pour le NOH et à 1510 cm^{-1} pour le NCOOH a été normalisée par celle de la bande de copolymère à 1493 cm^{-1} afin de déterminer les ratios d'absorbance, nécessaires au traçage des droites de la Figure 3.1. Ces bandes ont été choisies car leur position dans le spectre IR est indépendante de la composition du film et elles ne sont pas affectées par les ponts H.

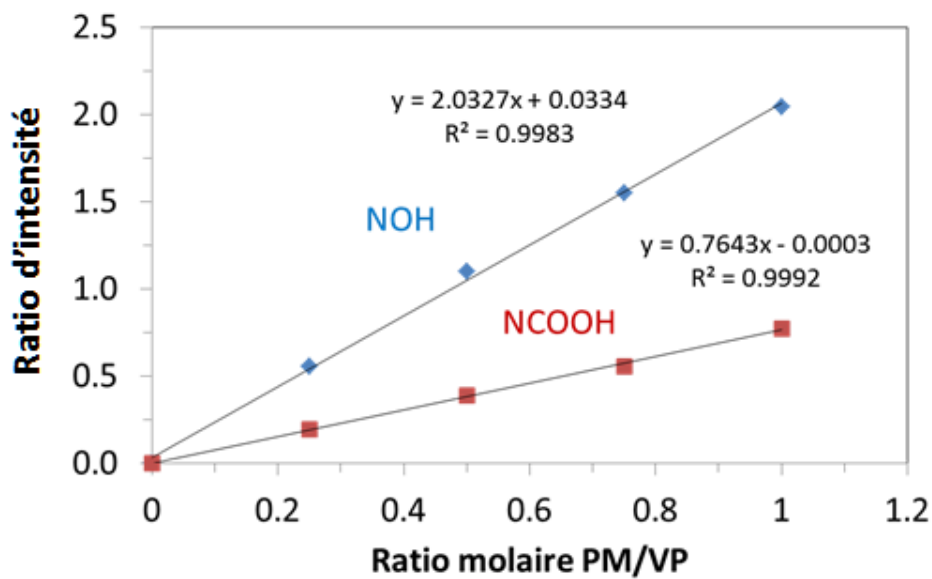


Figure 3.1. Droites d'étalonnage pour les systèmes de PS-P4VP(36,5k-16k)/NOH et NCOOH, obtenues à partir de spectres ATR-IR de films de PS-P4VP contenant des ratios molaires PM/VP connus évaporés sur des substrats de silicium. Les ratios d'intensité de bandes utilisés pour les complexes de NOH et de NCOOH sont respectivement $1387\text{ cm}^{-1}/1493\text{ cm}^{-1}$ et $1510\text{ cm}^{-1}/1493\text{ cm}^{-1}$.

Cependant, d'autres bandes sont influencées par la complexation et donnent un bon indice sur la force des ponts H présents dans les échantillons d'étalonnage et les films minces trempés secs (Figure 3.2). Quel que soit le solvant de départ, la bande de pyridine libre à 993 cm^{-1} se déplace vers de plus grands nombres d'ondes en présence de NCOOH ou de NOH. L'intensité de la bande à 993 cm^{-1} diminue et l'intensité des bandes à 1007 cm^{-1} (pyridine liée par ponts H avec le NOH) et à 1015 cm^{-1} (pyridine liée par ponts H avec le NCOOH) augmente, soulignant, d'une part, la plus grande force des liaisons H formées par l'acide carboxylique de NCOOH comparé à l'hydroxyle de NOH et, d'autre part, la présence de ponts H entre la PM et le bloc P4VP dans les films minces secs, même dans des solvants où ce lien n'a pas ou peu lieu en solution.⁹² La bande de PS-P4VP à 1598 cm^{-1} vient confirmer cette hypothèse puisqu'elle se déplace à environ 1603 cm^{-1} en présence équimolaire de NCOOH et à seulement 1600 cm^{-1} en présence équimolaire de NOH (Figure 3.2). Cette différence de

déplacement de bandes reflète bien la force relative des liaisons supramoléculaires mises en jeu dans les films minces trempés. L'article associé a montré par RMN que les ponts H en solution dans le THF et le p-dioxane sont principalement formés entre le solvant et la PM. En effet, les signaux des protons hydroxyle et carboxyliques du NOH et du NCOOH ne se déplacent pas avec l'ajout du copolymère. Par la même déduction, les liaisons H en solution dans le toluène et le chloroforme ont principalement lieu entre la PM et le bloc P4VP, puisque les signaux des protons hydroxyles et carboxyliques du NOH et du NCOOH disparaissent avec l'ajout du copolymère, soulignant ainsi la plus faible mobilité des PM dans ces solutions à cause de la complexation plus forte.⁸⁹

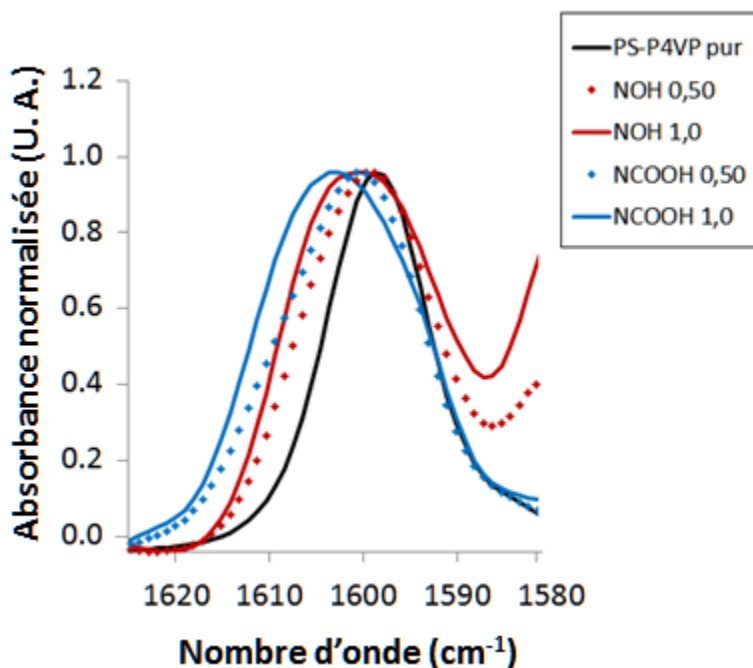


Figure 3.2. Spectres ATR-IR illustrant le déplacement de la bande à 1598 cm^{-1} du PS-P4VP(36,5k-16k) pur dans les films d'étalonnage de PS-P4VP(36,5k-16k) complexés avec NCOOH ou NOH, aux ratios molaires (PM/VP) indiqués et préparés à partir de solutions de chloroforme (5,0 mg/ml en copolymère).

Comme mentionné précédemment, les travaux antérieurs effectués par S. Roland ont démontré l'implication directe de la vitesse de retrait sur la quantité de PM retenue dans les films minces (et donc sur la morphologie), lorsque le THF est utilisé comme solvant.^{26,27} Nos mesures de spectroscopie IR ont bien reproduit cet effet à la Figure 3.3. Dans le régime capillaire, le RI obtenu avec les solutions de THF ne représente qu'une faible fraction du ratio en solution. Ce ratio aussi faible que 0,2/1 (PM/VP) à une vitesse de retrait de 0,5 mm/min, peut être expliqué par la possibilité qu'a la PM de s'échapper du ménisque (qui se forme entre la solution et le film en déposition) par lessivage vers la solution. Le CPB est moins mobile car il possède une plus grande viscosité intrinsèque, ce qui limite sa capacité à être lessivé comparé aux PM. Cette extraction de la PM est d'autant plus efficace que la vitesse de retrait est faible, d'où l'augmentation progressive du RI avec la vitesse de retrait. De plus, cet effet est accentué dans le THF puisque les ponts H PM-VP sont quasi inexistants, alors que les liens H entre la PM et le solvant favorisent son lessivage. Ce phénomène ne devrait donc pas dépendre de la force des liaisons H entre le CPB et la PM en solution. La Figure 3.3 confirme des valeurs de retrait quasi identiques pour le NOH et le NCOOH dans le THF (à basses vitesses). Il s'en suit une augmentation rapide du RI avant d'atteindre un plateau (parfois au niveau du ratio molaire en solution) aux vitesses de retrait plus élevées. Dans le régime de drainage, le film fluide maintenu par adsorption au substrat est rapidement retiré de la solution, sans laisser assez de temps pour que le lessivage de la PM ne se produise de manière importante.^{26,27} Il est à présent judicieux de comparer ou de confirmer ces effets observés dans le THF avec les trois autres solvants utilisés (p-dioxane, chloroforme et toluène).

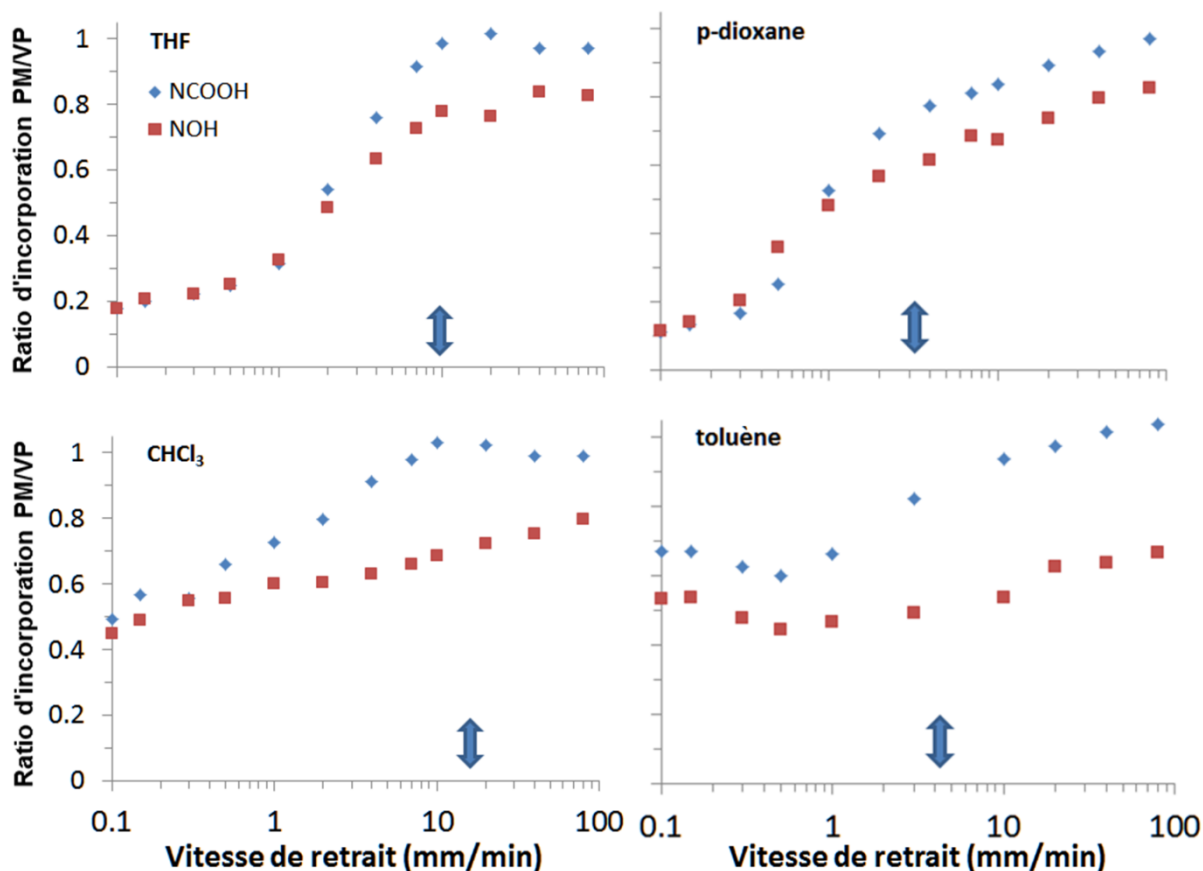


Figure 3.3. Ratio d'incorporation PM/VP dans les films minces trempés en fonction de la vitesse de retrait à partir de solutions de PS-P4VP(36,5k-16k)/PM (concentration en copolymère de 10 mg/ml, PM/VP = 1) dans les 4 solvants utilisés. Les flèches bleues indiquent la vitesse de retrait produisant les films les plus minces pour chacun des solvants utilisés.⁸⁹

Les quantités de NOH et NCOOH dans les films trempés tendent globalement à augmenter avec la vitesse de retrait dans les quatre solvants étudiés, comme l'illustre la Figure 3.3. Cependant, le RI à la vitesse de retrait la plus lente (0,1 mm/min), l'allure des courbes, ainsi que la différence de RI entre les deux PM sont nettement influencés par le solvant. Les solutions de THF et de p-dioxane, qui forment des ponts H avec les PM, présentent des RI bien plus faibles (10-20%) aux basses vitesses que les solutions de toluène et de chloroforme (40-70%) qui n'établissent pas de liaisons H, confirmant ainsi l'hypothèse mentionnée plus

haut. La formation de liaisons supramoléculaires entre la PM et le bloc P4VP, combinée à l'absence de pont H entre la PM et le solvant, diminue l'effet de lessivage observé dans le régime capillaire pour les solutions dans le chloroforme et le toluène. La différence entre le THF (20%) et le p-dioxane (10%) pourrait s'expliquer par le fait que le p-dioxane possède deux atomes d'oxygène, favorisant ainsi encore plus la formation de ponts H entre ce solvant et la PM, et donc son lessivage. L'augmentation du RI dans le p-dioxane se fait progressivement sans atteindre de plateau pour les deux PM et le ratio 1:1 de la solution n'est atteint qu'à 80 mm/min avec le NCOOH. Pour le THF, comme décrit précédemment, le RI s'accroît légèrement dans le régime capillaire avant d'augmenter linéairement dans le régime de drainage et d'atteindre un plateau au niveau du ratio de la solution pour le NCOOH et à une stagnation à 80% pour le NOH. Il est à noter que les RI dans le régime capillaire sont similaires pour les deux PM à la fois dans le THF, comme rapporté dans les travaux de S. Roland,²⁶ et dans le p-dioxane. La force de la liaison H n'influence donc pas la composition des films dans le régime capillaire avec des solvants «compétiteurs» à la formation de liaisons supramoléculaires. Les travaux de S. Roland ont cependant montré que cette différence dans le THF n'existe pas même dans le régime de drainage,²⁷ ce qui n'est pas le cas dans la Figure 3.3, et qui est probablement dû à une évaporation partielle du NOH dans les films minces secs.

À la différence des solvants compétiteurs pour les ponts H, le toluène et le chloroforme sont incapables (ou peu pour le chloroforme) de former des interactions spécifiques avec NOH et NCOOH.⁹³ Les ponts H PM-VP sont donc largement favorisés dans ces solvants, comme l'ont démontré les données RMN rapportés dans l'article associé à ces travaux.⁸⁹ Le RI débute donc à des valeurs bien plus importantes par rapport au THF et au p-dioxane, autour de 40% dans le chloroforme pour les deux PM et de 50% et 70% dans le toluène pour NOH et NCOOH respectivement. Cette différence pourrait s'expliquer par la formation de micelles de P4VP/PM très rigides dans le toluène, dans lesquelles les PM ont très peu de mobilité, tandis que ces micelles sont inexistantes dans le chloroforme, tel que souligné au Tableau 3.1. Les spectres RMN de l'article associé révèlent la plus grande mobilité des chaînes de P4VP dans le chloroforme (pics de P4VP présents et relativement fins à 8,4 ppm) que dans le toluène (pics totalement absents autour de 8,4 ppm à cause de leur élargissement très prononcé).⁸⁹

Cette absence de mobilité emprisonne les PM dans les micelles de P4VP dans le toluène, ce qui réduit encore plus l'effet de lessivage dans le régime capillaire.

La variation du RI avec la vitesse de retrait dans le régime capillaire est beaucoup plus faible dans le toluène et le chloroforme que dans le THF et le p-dioxane. Comme dans le THF, le RI du NCOOH dans le chloroforme atteint un plateau analogue à la composition de la solution. Ce plateau débute également vers la vitesse où le minimum d'épaisseur est atteint (indiqué par les flèches bleues à la Figure 3.3). La quantité de NOH extraite dans le chloroforme semble augmenter de façon constante sur toute la gamme de vitesses étudiées jusqu'à un maximum de 80% à 80 mm/min. L'évolution des ratios dans le toluène est similaire pour le NCOOH et le NOH. Elle commence par un plateau vers 50% pour le NOH et 70% pour le NCOOH dans le régime capillaire avant d'augmenter progressivement, sans stagnation, jusqu'au ratio de la solution pour le NCOOH à 80 mm/min mais ne dépassant jamais 70% pour le NOH. Ces plateaux ou tendances linéaires dans le régime capillaire pourraient indiquer un équilibre entre les PM liées au P4VP et les PM libres en solution.⁸⁹ Cette hypothèse est supportée par la différence entre les ratios d'incorporation de NOH et de NCOOH qui est nettement plus prononcée dans ces deux solvants, autant dans le régime capillaire que dans le régime de drainage. La force des ponts H PM-P4VP joue cette fois-ci un rôle clé dans cette inégalité. Comme mentionné précédemment, le NCOOH forme des ponts H plus forts que NOH (spectres IR de la Figure 3.2), ce qui permet un lessivage moins important de NCOOH que de NOH dans le régime capillaire dans un solvant non-compétiteur pour les ponts H où les PM sont plutôt liées au P4VP. La raison pour laquelle la différence de RI est maintenue entre le NCOOH et le NOH dans le régime de drainage dans les 4 solvants (plus prononcés dans les solvants non-compétiteurs) n'est pas encore élucidée. Cela pourrait découler de l'évaporation plus importante de NOH dans les films minces trempés secs avant les mesures IR. En effet, il a été montré que la quantité de NOH décroît de 10% et celle de NCOOH de 2 à 3 % au bout de 5 heures dans des films évaporés à partir de solutions équimolaires dans le chloroforme (10 mg/ml en copolymère).

3.1.3 Effets sur la morphologie des films minces trempés

L'évolution du ratio de PM pris dans les films minces trempés en fonction de la vitesse de retrait joue un rôle essentiel sur les morphologies finales observées. La PM est principalement en interaction avec la phase P4VP, ce qui provoque un gonflement du bloc P4VP et un changement de la fraction volumique des deux blocs, qui à son tour influence l'auto-assemblage en nanostructures des CPB.²⁵ Les morphologies observées dans les films minces trempés sont figées cinétiquement et ne correspondent pas nécessairement à l'équilibre thermodynamique du système. Cette cinétique est principalement dictée par la rigidité des micelles de P4VP(/PM) et est donc fortement influencée par le solvant sélectionné.⁸⁹ L'épaisseur des films et l'évaporation du solvant peuvent également influencer la morphologie finale, principalement dans le régime de drainage à hautes vitesses de retrait, où l'épaisseur des films dans certains systèmes permet l'apparition de cylindres verticaux, comme rapporté dans la littérature.⁹⁴

En raison d'un manque de matériau, seules les évolutions morphologiques dans le THF, le toluène et le chloroforme ont été étudiées. L'évolution morphologique dans le THF est illustrée à la Figure 3.4. En absence de PM, seuls des nodules sont présents à la surface pour toute la gamme de vitesses étudiées. Ces nodules peuvent être vus comme des sphères de P4VP dans une matrice de PS, reflétant ainsi une morphologie sphérique due à la présence de micelles sphériques en solution. La morphologie en masse du copolymère utilisé (30% de P4VP en masse) est proche de la frontière de phases cylindres/lamelles, ce qui prouve que le THF gonfle préférentiellement le bloc de PS, augmentant sa fraction volumique effective en solution. La mobilité du bloc de P4VP est ainsi restreinte dans le THF, ce qui fige la morphologie sphérique présente en solution. C'est le cas pour tous les solvants sélectifs au PS dans les systèmes étudiés. Les images B et C obtenues pour les films plus minces à des vitesses de retrait entre 2 et 10 mm/min ne sont pas entièrement recouvertes de nodules. Ces zones sans morphologie pourraient être dues à un « brush layer », soit une couche de P4VP adsorbée au substrat puis recouverte par une couche de PS afin de réduire l'énergie interfaciale avec l'air.^{95,96} En raison des concentrations totales plus élevées des solutions avec NOH et NCOOH (10 mg/ml contre 5 mg/ml pour la solution de CPB pur), ce « brush layer » n'est pas présent dans les films les plus minces entre 2 et 10 mm/min. La concentration a en effet un

impact direct sur l'épaisseur des films minces trempés, comme démontré dans l'Équation 1.2 (voir introduction).

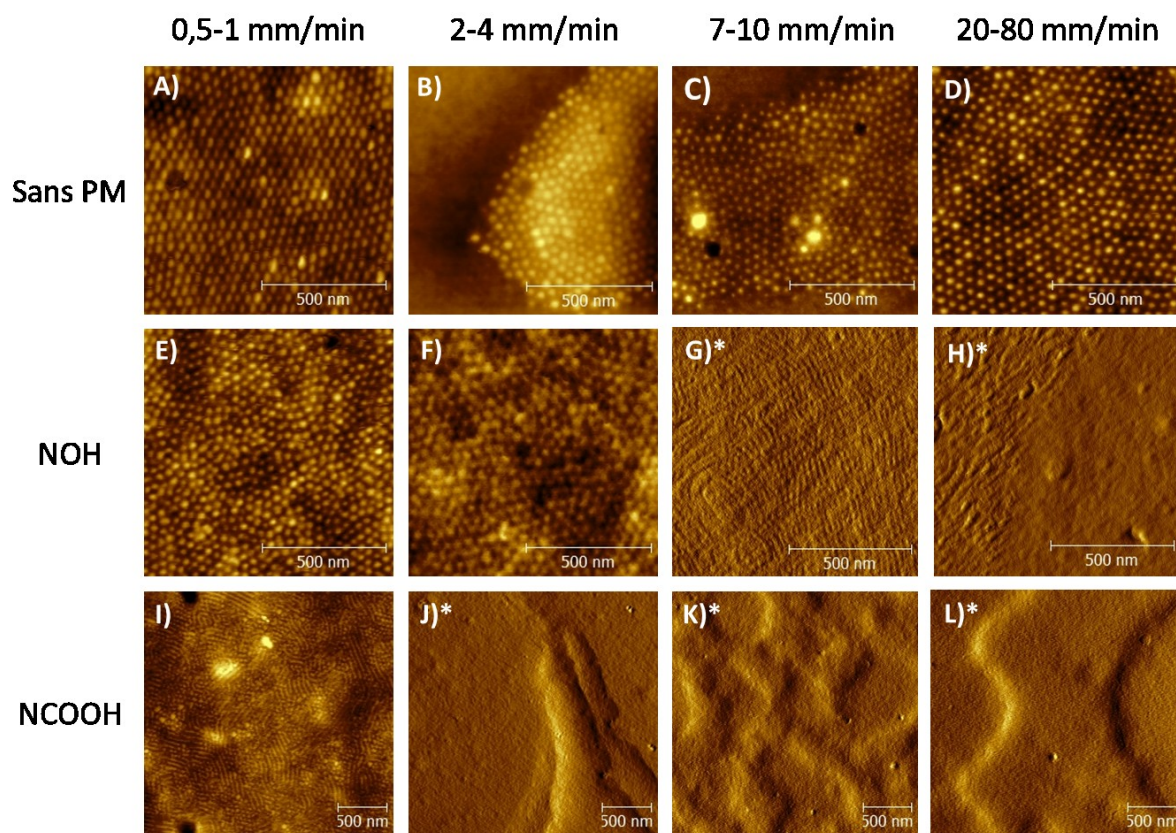


Figure 3.4. Images AFM topographiques et de phase (marquées d'un astérisque) de films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP(37,5k-16k) avec et sans petites molécules (PM/VP = 1) dans le THF (5,0 mg/ml en copolymère pour les films sans PM et 10 mg/ml en copolymère pour les films de complexes supramoléculaires), aux vitesses de retrait indiquées.

Les films des complexes supramoléculaires possèdent une toute autre évolution morphologique, qui n'est pas la même selon la PM ajoutée. Des nodules sont observés dans le régime capillaire de 0,5 à 4 mm/min dans les films contenant du NOH, puis apparaissent des stries entre 7 et 10 mm/min, alors que le patron observé aux plus hautes vitesses ne donne pas

d'indication claire. D'autres études de S. Roland avaient révélé la présence de nodules à hautes vitesses qui se sont avérés être des cylindres verticaux dans un système PS-P4VP/NOH similaire.²⁷ La morphologie dans les films minces contenant du NCOOH évolue d'une façon très différente. La présence de stries accompagnées de nodules est notable dès la plus basse vitesse de retrait à 0,5 mm/min. Ces morphologies disparaissent rapidement pour donner place à des îlots à 2 mm/min, une morphologie qui ne change plus jusque dans le régime de drainage à 80 mm/min. Les stries sont caractéristiques de la morphologie cylindrique et les nodules observés à basses vitesses reflètent vraisemblablement la morphologie sphérique, tandis que les îlots représentent une morphologie lamellaire horizontale souvent rapportée dans la littérature.^{97,98} Les films supramoléculaires de NOH passent donc d'une morphologie sphérique à cylindrique, et les films de NCOOH d'une morphologie transitoire entre sphères et cylindres à une morphologie lamellaire aux vitesses de retraits étudiées. Ces changements sont essentiellement dus aux quantités de NOH et de NCOOH plus importantes prises dans les films minces trempés en fonction de la vitesse de retrait comme le démontre la Figure 3.3.

Ces résultats prouvent que la morphologie des films minces trempés de PS-P4VP peut être contrôlée de façon supramoléculaire, l'augmentation de PM dans les films permettant à la phase P4VP/PM de gonfler suffisamment pour changer sa fraction volumique par rapport au bloc PS et d'atteindre une nouvelle morphologie cylindrique dans le cas du NOH et lamellaire dans le cas du NCOOH. Les micelles de P4VP/NOH et de P4VP/NCOOH dans le THF ne sont pas très rigides, comme démontré par RMN et par DLS/SLS dans l'article associé à cette étude;⁸⁹ la présence de solvant dans ces micelles donne donc une mobilité suffisante à la phase P4VP/PM pour évoluer vers une morphologie qui tend vers l'équilibre thermodynamique lors du dépôt du film mince sur le substrat. Comme mentionné plus haut, le RI dans le régime capillaire est similaire pour NCOOH et NOH dans le THF; la quantité de PM ne peut donc pas expliquer directement les différences morphologiques observées jusqu'à 2 mm/min. Cette différence pourrait donc s'expliquer par la différence de force des ponts H entre le P4VP et les deux PM. NCOOH forme des interactions plus fortes avec le bloc P4VP et se retrouverait ainsi principalement dans la phase P4VP, tandis que NOH, qui forme des liaisons H moins fortes, tendrait à se disperser partiellement dans la phase PS, ayant pour conséquence de ne pas gonfler autant la phase P4VP que NCOOH, d'où une évolution morphologique plus importante avec cette dernière molécule. Des mesures DSC dans la

référence 25 sur des systèmes proches ont prouvé que NOH se disperse plus dans la phase PS que NCOOH en mesurant la diminution de T_g observée dans des films de PS/NOH et PS/NCOOH.

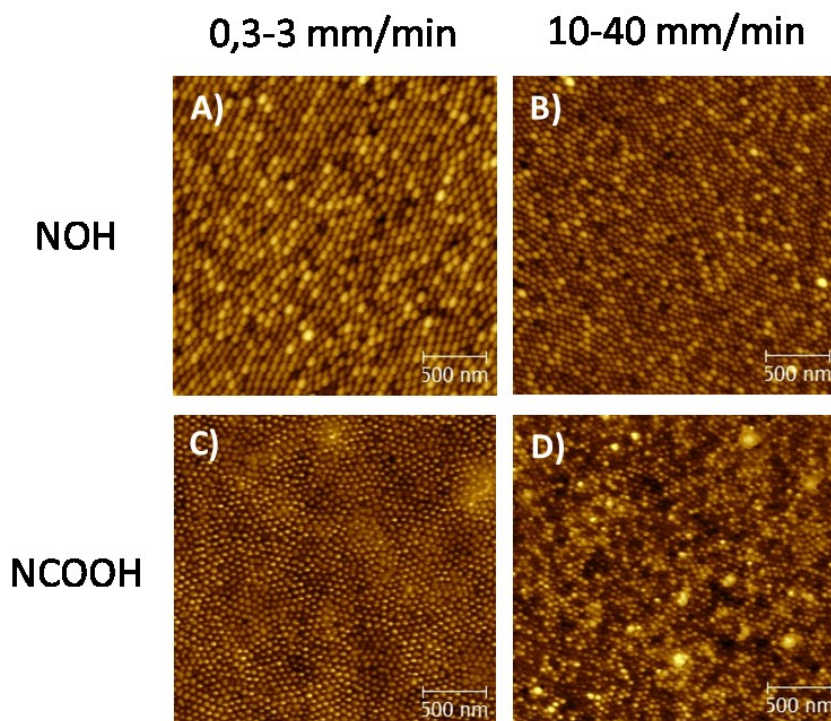


Figure 3.5. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP(37,5k-16k) (PM/VP = 1) dans le toluène (10 mg/ml en copolymère), aux vitesses de retrait indiquées.

De manière très différente, aucun changement morphologique n'est observé avec les films minces trempés à partir des solutions dans le toluène, que ce soit avec NCOOH ou NOH (Figure 3.5). Ainsi les films présentent tous des nodules à la surface, à toutes les vitesses de retrait. Le même résultat a été observé avec le copolymère PS-P4VP(41,5k-17,5k) pur dans le toluène dans l'article associé.⁸⁹ Il a été prouvé par microscopie électronique à transmission (TEM) que les nodules présents dans le régime de drainage sont bien des sphères de P4VP ou de P4VP/PM dans une matrice de PS. On peut donc en conclure que la morphologie sphérique

est présente sur toute la gamme de vitesses de retrait. Cette différence avec le THF peut s'expliquer par la plus grande sélectivité du toluène pour le PS, la phase P4VP(/PM) étant beaucoup moins soluble dans le toluène que dans le THF. Il en résulte donc que les micelles en solution sont bien plus rigides, comme l'ont démontré les spectres RMN et les données DLS/SLS de l'article associé.⁸⁹ Les micelles sphériques en solution (dans le toluène) sont littéralement figées dans les films minces trempés malgré l'importante quantité de PM (environ trois fois plus que dans les films préparés à partir du THF à basses vitesses) contenue dans la phase P4VP. La rigidité des micelles, qui contiennent peu ou pas de solvant, limite très fortement la mobilité des chaînes de PS-P4VP et les empêchent de tendre vers l'équilibre thermodynamique, ce qui a pour conséquence d'empêcher toute évolution morphologique dans les films minces lors de leur séchage.⁸⁹

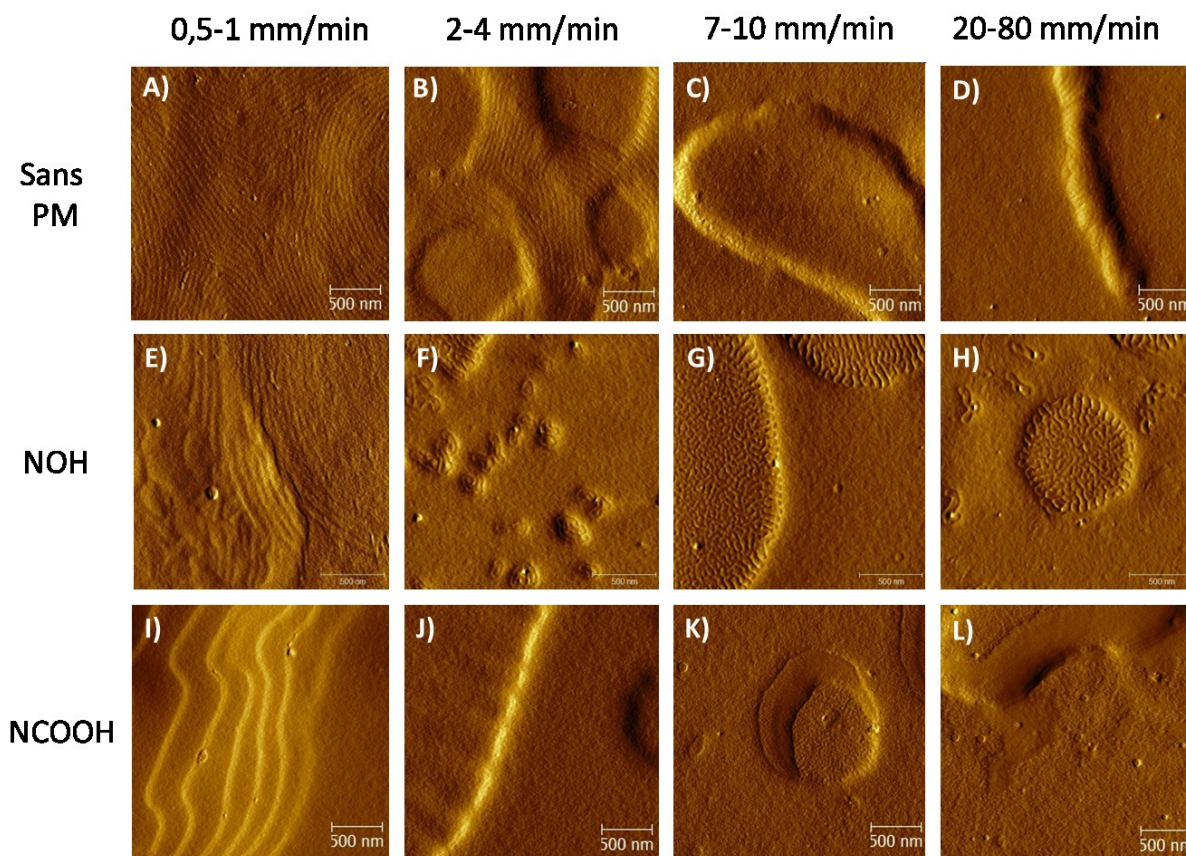


Figure 3.6. Images AFM de phases de films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP(37,5k-16k) avec et sans petites molécules (PM/VP = 1) dans le chloroforme (5,0 mg/ml en copolymère pour les films sans PM et 10 mg/ml en copolymère pour les films de complexes supramoléculaires), aux vitesses de retrait indiquées.

Contrairement au THF et au toluène, le chloroforme est un bon solvant pour le P4VP, et il ne gonfle pas la phase PS préférentiellement,⁹¹ ce qui d'une part évite de former des micelles en solution et d'autre part favorise la morphologie d'équilibre en masse du copolymère, qui pour le PS-P4VP(37,5k-16k) est proche de la frontière entre les phases cylindrique et lamellaire. L'aspect et l'évolution morphologique dans les films minces préparés à partir du chloroforme sont donc fortement différents de ceux pour les films minces issus de solutions micellaires, comme l'illustre la Figure 3.6. Des stries sont premièrement observées dans les films minces de PS-P4VP pur à 0,5 et 1 mm/min, avant d'être remplacées

par des îlots parsemés de stries entre 2 et 4 mm/min et entre 20 et 80 mm/min. Les surfaces préparées entre 7 et 10 mm/min ne présentent pas de stries mais uniquement des îlots. Les stries de l'image A pourraient correspondre à des lamelles verticales ou à des cylindres horizontaux, l'orientation des structures morphologiques étant influencée par le taux d'évaporation du solvant et l'épaisseur du film.⁹⁴ La zone de transition sur les images B et D représente vraisemblablement un mélange de lamelles et de cylindres horizontaux. L'ajout de PM devrait en outre aider à franchir cette zone de transition cylindre/lamelle afin de passer entièrement dans la morphologie lamellaire. Cependant, un mélange de stries et d'îlots est toujours observable dans les films contenant du NOH à toutes les vitesses de retrait, tandis que les stries disparaissent complètement dans les films minces contenant du NCOOH, aussi sur toute la gamme de vitesses. L'absence de stries dans les films contenant du NCOOH voudrait dire que la fraction volumique du bloc P4VP/NCOOH est suffisamment élevée pour atteindre une morphologie lamellaire (horizontale) lors du dépôt du film liquide sur le substrat. Les stries observées dans les films contenant du NOH pourraient être des lamelles verticales, sachant que la morphologie en masse est proche de la zone lamellaire. Le plus grand RI pour NCOOH que pour NOH dans le chloroforme (Figure 3.3) pourrait expliquer cette différence.

Un contrôle supramoléculaire des morphologies observées aux surfaces des films minces de PS-P4VP/NCOOH et NOH est donc facilement rendu possible en faisant varier plusieurs paramètres clés du système, tels que la force des ponts H PM-VP et la nature du solvant utilisé (sélectivité aux blocs et compétition pour la formation de liaisons supramoléculaires avec la PM). Ces paramètres déterminent la quantité de PM retenue dans les films minces trempés (en parallèle avec la vitesse de retrait) et la mobilité du cœur des micelles, qui influencent directement l'auto-assemblage des nanostructures du PS-P4VP en films minces.

3.2 Étude du photocontrôle de la morphologie de films minces trempés de PS-P4VP complexés à un azobenzène

Le contrôle morphologique de films minces trempés de PS-P4VP de façon supramoléculaire a été mis en évidence avec les complexes de NCOOH et NOH, une vaste gamme de morphologies pouvant être obtenue en fonction de la vitesse de retrait en modifiant

des paramètres tels que le solvant et la PM. Il est alors intéressant de pousser cette étude plus loin en changeant la nature de la PM, jusqu'à maintenant des dérivés du naphthalène (NCOOH et NOH), par des molécules photoactives de type azobenzène (AB). Les AB sélectionnés sont non seulement capables de former des interactions supramoléculaires avec le bloc P4VP mais offrent aussi la possibilité de changer de conformation sous irradiation (voir la Section 1.3.1). Les AB occupent un plus grand volume sous leur conformation cis que sous leur conformation trans, l'empilement plus difficile des AB en forme cis générant plus de volume libre. Notre hypothèse de départ est que ce volume libre supplémentaire, lors d'un trempage sous irradiation, sera généré majoritairement dans la phase P4VP, grâce aux ponts H entre l'AB et le P4VP, permettant ainsi d'influencer la morphologie finale observée. Nous supposons également qu'il faut être proche d'une zone de transition morphologique afin de pouvoir observer le changement.

Les premiers tests ont été effectués avec le 4-hydroxy-4'-butyl-azobenzène (BHAB) dont la structure chimique se trouve à la Figure 3.7a. L'objectif premier est de contrôler, à l'aide de l'irradiation du BHAB pendant le retrait (Figure 3.7c), la morphologie des films minces. Un copolymère PS-P4VP(24k-9,5k) a été utilisé pour l'ensemble des travaux de la Section 3.2. L'effet de la masse molaire du copolymère sur les différentes caractéristiques des films minces sera étudié à la Section 3.3. Le scénario idéal serait de pouvoir induire la transition de la morphologie sphérique à cylindrique par illumination. Les Tableaux A1, A2 et A3 situés dans l'annexe résument les résultats obtenus en fonction de la vitesse de retrait pour plusieurs séries de trempage sans irradiation à partir de solutions de ratios molaires BHAB/VP différents dans le THF, le chloroforme et le toluène. Seules les séries préparées à partir de solutions dans le THF et dans le toluène avec un ratio molaire BHAB/VP de respectivement 0,25 et 0,50 ont été sélectionnées et seront décrites en détail en raison des morphologies sphériques et cylindriques qui y sont présentes. La série dans le toluène à 0,25 de ratio molaire présente aussi des nodules mais n'a pas été choisie, tel que discuté ultérieurement, car elle n'était pas suffisamment proche de la zone de transition pour observer une possible évolution sous irradiation.

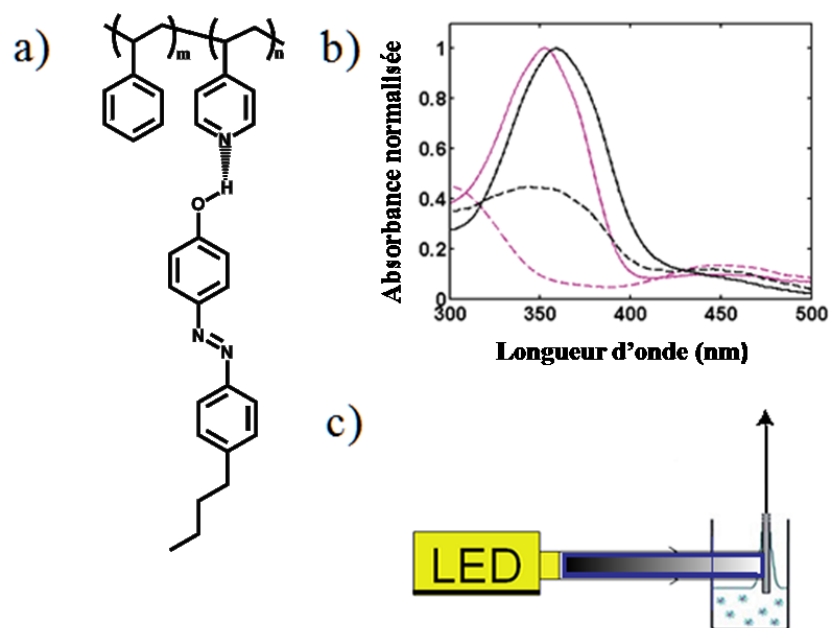


Figure 3.7. **a)** Structure du système supramoléculaire et photosensible PS-P4VP/BHAB étudié. **b)** Spectres UV-vis d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB_{0,25} dans le THF (rose) ainsi que d'un film mince de cette même solution obtenu par tournette (noir) avant (lignes continues) et directement après (lignes pointillées) illumination à 365 nm. **c)** Schéma du montage utilisé avec le dip-coater couplé à la source LED.

3.2.1 Caractérisation des solutions

La Figure 3.8 présente une région spécifique des spectres RMN entre 9,0 et 6,5 ppm afin de mettre en évidence la largeur relative des pics de P4VP autour de 8,5 ppm dans les différents solvants. Le Tableau 3.2 complète les informations non représentées dans la Figure 3.8. La Figure 3.8 montre que le pic de P4VP aux environs de 8,5 ppm est beaucoup mieux défini dans les spectres RMN du PS-P4VP pur dans le THF- d_8 que dans le toluène- d_8 , où ce signal a presque disparu. La même observation est faite dans les spectres RMN des complexes PS-P4VP/BHAB. Ceci indique la formation de micelles de P4VP rigides dans le toluène et leur absence (ou leur faible rigidité) dans le THF. Les spectres RMN du BHAB pur et des complexes de PS-P4VP/BHAB dans le THF et le toluène révèlent que les ponts H entre le P4VP et le BHAB dans le THF n'ont pas lieu, puisque le pic à 8,9 ppm de l'hydroxyle (-OH)

du BHAB pur dans le THF ne se déplace pratiquement pas en présence du CPB (Tableau 3.2). Les liaisons hydrogène ont donc principalement lieu entre le BHAB et le THF en solution. À l'inverse, le pic $-OH$ du BHAB pur dans le toluène se situe à 4,2 ppm, le toluène ne pouvant en aucun cas former des ponts H, et il disparaît entièrement dans le spectre du complexe PS-P4VP/BHAB. L'absence de ce pic, qui aurait vraisemblablement dû se situer à un déplacement chimique plus élevé à cause des ponts H avec le bloc P4VP, reflète le manque de mobilité du BHAB à l'intérieur des micelles de P4VP/BHAB (Tableau 3.2).⁸⁹ La plupart des pics de BHAB du complexe PS-P4VP/BHAB dans le toluène disparaissent entièrement et ceux restants, comme les protons $-CH_3$ à 0,9 ppm, sont très faibles et larges. Ce changement n'est pas constaté dans le THF : les pics de BHAB demeurent aux mêmes positions et leurs largeurs et intensités sont identiques en présence et en absence du copolymère. On peut donc en conclure que, dans le THF, le BHAB est principalement libre en solution et forme des ponts H avec le solvant, possédant alors une mobilité relativement élevée, tandis que dans le toluène, le BHAB est principalement en interactions supramoléculaires avec le bloc P4VP dans les micelles formées, avec une très faible mobilité.

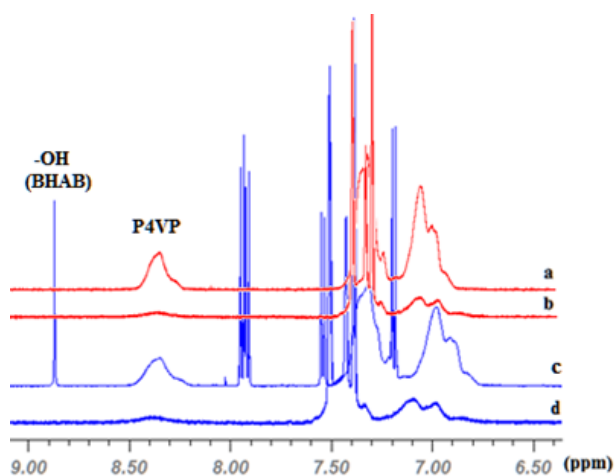


Figure 3.8. Spectres RMN 1H partiels **a)** du PS-P4VP(24k-9,5k) pur dans le THF- d_8 , **b)** du PS-P4VP(24k-9,5k) pur dans le toluène- d_8 , **c)** du PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB_{0,25} dans le THF- d_8 et **d)** du PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB_{0,50} dans le toluène- d_8 .

Tableau 3.2. Déplacement chimique du proton hydroxyle du BHAB dans les solvants deutérés mentionnés, avec et sans PS-P4VP(24k-9,5k), aux ratios molaires BHAB/VP indiqués.

Solvant	BHAB/VP	Déplacement chimique (ppm)	
		BHAB (-OH)	PS-P4VP/BHAB (-OH)
THF	0,25	8,9	8,9
Toluène	0,50	4,2	Absent

L'état micellaire ou non des solutions a été mis en évidence par les mesures de DLS rapportées au Tableau 3.3. Le toluène étant un très mauvais solvant pour le P4VP, les rayons hydrodynamiques confirment que les solutions dans ce solvant sont micellaires. La taille des micelles ne varie pas avec l'ajout de BHAB, R_h demeurant environ 24 nm dans les deux cas. Le R_h de ces micelles dans le toluène est plus petit d'environ 15 nm par rapport à celui obtenu pour les micelles du PS-P4VP(36,5k-16k) pur dans le toluène (Tableau 3.1), en raison d'un bloc de P4VP plus court. Malgré la sélectivité du THF pour la phase PS, aucun signal assez intense ne permet d'obtenir une valeur de R_h pour le PS-P4VP(24k-9,5k) pur et pour le complexe (BHAB/VP = 0,25), alors que des micelles possédant un R_h d'environ 25 nm avec le PS-P4VP(36,5k-16k) pur dans le THF avaient été obtenues (Tableau 3.1). Le bloc P4VP peut donc être entièrement dissout dans le THF et ainsi former une solution non micellaire lorsque sa masse molaire est suffisamment faible.

Tableau 3.3. Rayons hydrodynamiques (R_h) obtenus par diffusion dynamique de la lumière (DLS) du PS-P4VP (24k-9,5k) pur et en présence de BHAB dans le toluène et le THF.

Solvant	Échantillon	R_h (nm)
Toluène	PS-P4VP	24,1
	PS-P4VP/BHAB _{0,50}	23,3
THF	PS-P4VP	NS
	PS-P4VP/BHAB _{0,25}	NS

NS = Aucun signal détectable

La longueur d'onde d'irradiation lors des trempages a été fixée à 365 nm sur la base des mesures de spectroscopie UV-vis. La Figure 3.7b montre en effet que c'est autour de cette longueur d'onde que la bande trans du BHAB absorbe le plus, tant en solution (rose) que dans les films minces secs (noir). Une illumination à 365 nm par LED permet une transition électronique de π à π^* générant ainsi des AB en conformation cis (voir la Section 1.3.1). La diminution d'intensité de la bande autour de 365 nm (bande trans) et la légère augmentation de la bande autour de 450 nm (bande cis) confirment bien le phénomène autant en solution qu'à l'état solide (Figure 3.7b). Le temps de demi-vie du BHAB dans différents systèmes décrits dans le Tableau 3.4 a pu être déterminé en mesurant les spectres UV-vis en fonction du temps de relaxation, suite à irradiation pendant 5 minutes, puis en modélisant avec une fonction monoexponentielle la croissance de l'absorbance de la bande de l'isomère trans en fonction du temps de relaxation, comme l'illustre la Figure 3.9. Il est alors possible d'obtenir le pourcentage d'isomères cis à l'état photo-stationnaire (correspondant à un temps de relaxation nul) ainsi que la constante de vitesse, k_1 , de la réaction retour d'isomérisation (cis vers trans), et donc le temps de demi-vie des isomères cis.

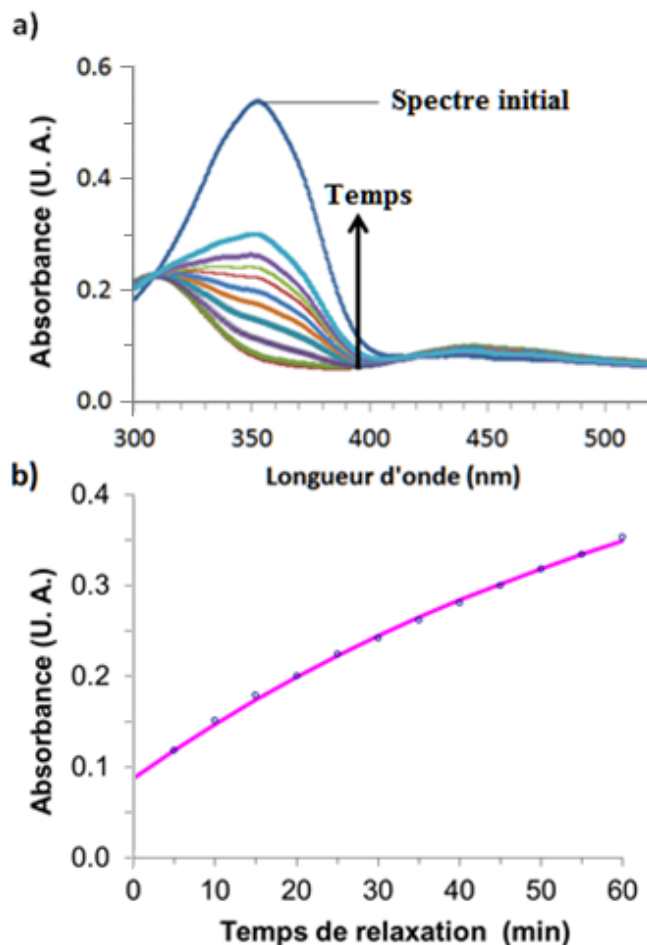


Figure 3.9. **a)** Spectres UV-vis de relaxation d’une solution de BHAB pur dans le THF (0,085 mg/ml) préalablement irradiée pendant 5 min à 365 nm à une puissance 40 mW/cm². **b)** Évolution de l’absorbance maximale (autour de 350 nm) en fonction du temps de relaxation permettant de déterminer le temps de demi-vie des isomères cis. La courbe rose modélise les données expérimentales à l’aide d’une fonction monoexponentielle.

On s’aperçoit premièrement que les temps de demi-vie à l’état solide dans les films minces (1,5 min) sont largement inférieurs à ceux en solution (4,6 – 69 min), ce qui illustre l’absence de mobilité (par un manque de volume libre) suffisant à l’état solide pour permettre à l’isomère BHAB-cis de se maintenir plus longtemps. Le temps de demi-vie est le même, à l’erreur près, peu importe le solvant utilisé pour préparer les films. En solution, la différence

entre le THF et le toluène est très importante, que ce soit avec ou sans PS-P4VP. Les temps de demi-vie dans le toluène sont considérablement inférieurs à ceux dans le THF : 7,7 min contre 69 min respectivement en solution avec le CPB. Cette différence entre le THF et le toluène peut s'expliquer par la présence de micelles rigides dans le toluène, tel que montré par RMN et par DLS. Les molécules de BHAB situées dans les micelles rigides possèdent une mobilité largement réduite (RMN) comparé au BHAB libre dans le THF, d'où un temps de vie plus court dans le toluène qui tend vers les valeurs mesurées dans les films secs. Un temps de demi-vie court pour le BHAB pur dans le toluène pourrait aussi être associé à une agrégation du BHAB en solution, ce qui favorise la conformation trans. Le Tableau 3.4 dévoile également que le pourcentage d'isomères cis à l'état photo-stationnaire en solution dans le toluène et le THF est très important, étant toujours au-dessus de 90% que ce soit avec ou sans PS-P4VP ajouté. Le pourcentage d'isomères cis est nettement inférieur dans les films minces qu'en solution, étant de 65% dans les films préparés à partir d'une solution de toluène et de 59% dans les films préparés à partir d'une solution de THF. Malgré l'illumination continue à 365 nm par LED, la quantité d'AB trans reste importante en film mince en raison d'un manque de volume libre nécessaire à la photo-isomérisation et du temps de demi-vie nettement plus court de l'isomère cis.

Tableau 3.4. Temps de demi-vie et pourcentage d'isomères cis à l'état photo-stationnaire du BHAB dans différentes conditions, obtenus par spectroscopie UV-visible.

	Film toluène PS-P4VP/BHAB	Film THF PS-P4VP/BHAB	Solution Toluène PS-P4VP/BHAB	Solution THF PS-P4VP/BHAB	Solution toluène BHAB pur	Solution THF BHAB pur
BHAB/VP	0,50	0,25	0,50	0,25	/	/
k_1 (min⁻¹)	0,51	0,43	0,090	0,010	0,15	0,013
$t_{1/2}$ (min)	1,4	1,6	7,7	69	4,6	53
% cis	65	59	95	93	96	90

3.2.2 Épaisseur des films minces trempés avec et sans illumination

L'épaisseur des films minces trempés dépend de plusieurs paramètres. Elle diminue notamment avec la vitesse de retrait dans le régime capillaire avant d'atteindre un minimum et de remonter aux plus hautes vitesses dans le régime de drainage. Cette variation en V a d'abord été étudiée avec des films sol-gel par l'équipe de Grosso,^{23,24} puis plus récemment avec des CPB de PS-P4VP dans les travaux de S. Roland.²⁵⁻²⁷ Comme le montrent les Figures 3.10A et 3.10B, l'épaisseur des films minces de PS-P4VP pur et complexés avec le BHAB adopte la même forme de V en fonction de la vitesse de retrait, que ce soit à partir de solutions dans le THF ou le toluène et avec et sans illumination.

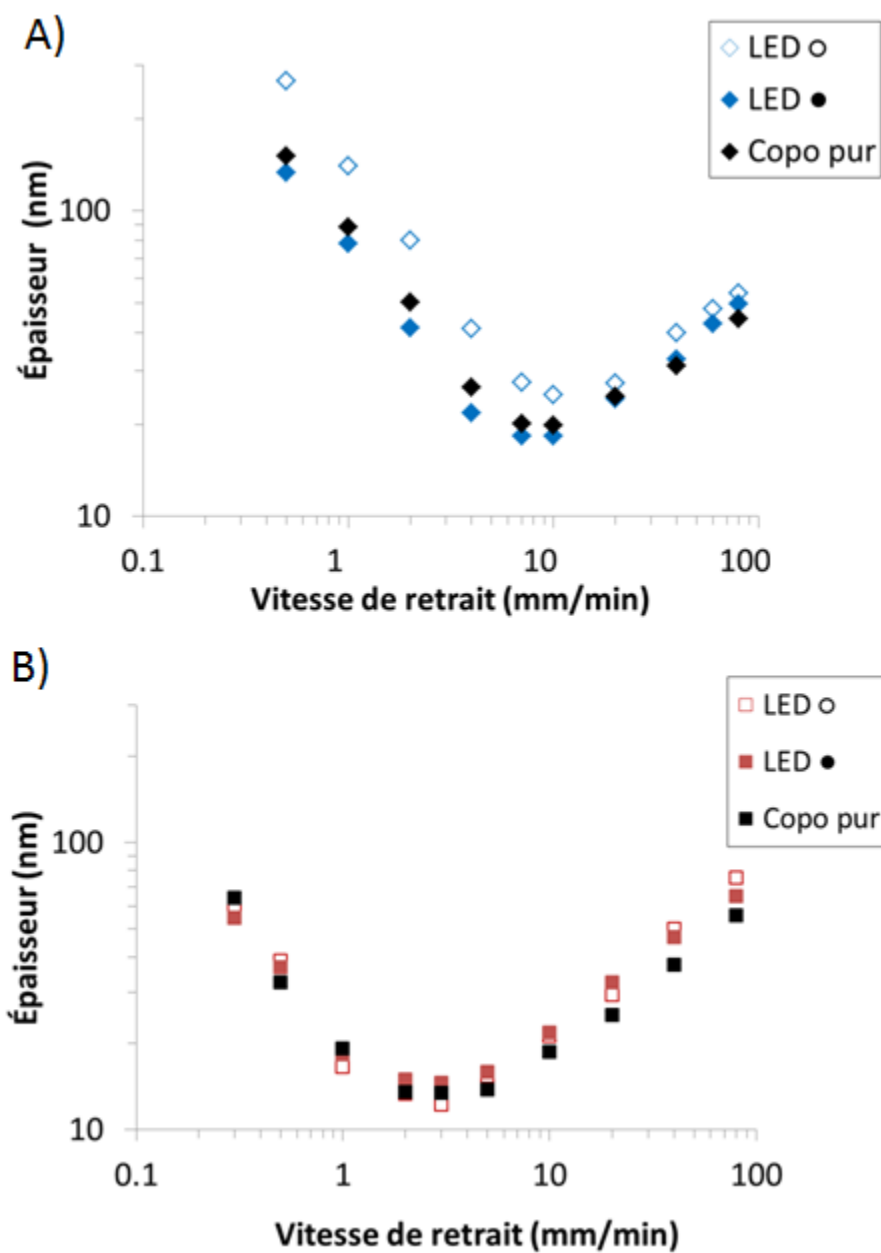


Figure 3.10. Épaisseur des films minces trempés préparés à partir de solutions (10 mg/ml en copolymère) **A)** de PS-P4VP pur et de PS-P4VP/BHAB_{0.25} dans le THF et **B)** de PS-P4VP pur et de PS-P4VP/BHAB_{0.50} dans le toluène avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.

Deux régimes bien distincts sont constatés dans l'évolution de l'épaisseur des films minces trempés. On observe premièrement le régime capillaire aux basses vitesses, de 0,5 à 7 mm/min (épaisseur diminuant avec la vitesse de 130 à 20 nm sans irradiation) dans le THF et de 0,3 à 3 mm/min (de 55 à 13 nm sans irradiation) dans le toluène. Ce régime est influencé par la vitesse d'évaporation du solvant, déterminée par la pression de vapeur saturante (21,6 kPa pour le THF et 3,8 kPa pour le toluène à température ambiante),⁹⁹ et par la montée du solvant par capillarité. Le régime capillaire domine lorsque la vitesse d'évaporation du solvant surpasse la vitesse de retrait du substrat. Le régime de drainage, de 10 à 80 mm/min (épaisseur augmentant avec la vitesse de 18 à 50 nm sans irradiation) dans le THF et de 3 à 80 mm/min (de 13 à 65 nm sans irradiation) dans le toluène est quant à lui déterminé par les forces visqueuses mises en jeu, permettant la formation d'un film liquide sur le substrat.^{29,30} Il est dominant lorsque la quantité de solvant évaporé est inférieure à la quantité de solvant emportée par le substrat. Les deux régimes et leurs effets s'additionnent aux épaisseurs où les films sont les plus minces, soit sans irradiation autour de 18 nm entre 7 et 10 mm/min dans le THF et autour de 15 nm à 3 mm/min dans le toluène.

L'ajout de BHAB (dans les proportions indiquées) ne change pas l'épaisseur des films minces obtenus, dans le THF comme dans le toluène, par rapport aux films minces de PS-P4VP pur dans ces mêmes solvants. Le même constat avait été fait dans les travaux de S. Roland pour des films minces trempés de PS-P4VP/NCOOH et PS-P4VP/NOH.²⁷ La Figure 3.10A montre cependant qu'une augmentation d'épaisseur très nette des films minces préparés sous illumination dans le THF a lieu à toutes les vitesses sélectionnées, certains films pouvant même doubler d'épaisseur sous irradiation. Cette différence entre films sans et sous irradiation est plus prononcée dans le régime capillaire que dans le régime de drainage. Cette augmentation d'épaisseur n'est pas constatée dans les films préparés à partir du toluène, les films minces trempés de PS-P4VP/BHAB_{0,50} avec et sans irradiation possédant globalement les mêmes épaisseurs sur toute la gamme de vitesses (Figure 3.10B). On pouvait initialement penser que cette différence de comportement soit due à l'absorption du rayonnement UV par le BHAB et sa conversion en conformères cis, sachant que leur temps de demi-vie est beaucoup plus long dans le THF que dans le toluène. Cependant, d'une manière très surprenante, les mêmes observations ont été faites avec les films minces de PS-P4VP pur

illuminés dans les deux solvants, comme le montre la Figure A1. L'épaisseur des films augmente ainsi à toutes les vitesses de retrait dans les films irradiés de PS-P4VP pur dans le THF, tandis que les films de PS-P4VP pur dans le toluène ne changent pas d'épaisseur sous irradiation par rapport aux films sans illumination. Cette épaisseur supplémentaire des films irradiés dans le THF n'est donc pas liée à la présence de BHAB. Elle pourrait s'expliquer par l'absorption partielle du faisceau lumineux à 365 nm par le silicium, augmentant ainsi la température à la surface des substrats de silicium et permettant d'accélérer l'évaporation du THF et donc l'épaisseur des films trempés, tel que prédit par l'Équation 1.2. Cette hypothèse a été validée par des mesures préliminaires de thermographie infrarouge montrant une élévation de température importante (+10 °C) des surfaces de silicium recouvertes d'un film mince lorsqu'irradiées dans les mêmes conditions. Le temps d'exposition plus long des surfaces aux rayons lumineux ainsi que l'augmentation du taux d'évaporation du THF peuvent expliquer l'augmentation d'épaisseur plus prononcée aux vitesses les plus lentes. L'absence d'effet marqué de l'irradiation dans le régime de drainage est cohérente avec l'Équation 1.3 qui ne prévoit pas de dépendance directe à la vitesse d'évaporation du solvant dans ce régime. Par ailleurs, il semble que la vitesse de retrait menant au minimum d'épaisseur soit très légèrement déplacée vers les plus grandes vitesses sous irradiation, ce qui serait le comportement attendu suite à une augmentation de la température du substrat.

Le toluène possède une pression de vapeur saturante plus de 5 fois inférieure à celle du THF.⁹⁹ La chaleur générée par l'absorption lumineuse du substrat n'est sans doute pas suffisante pour augmenter significativement la vitesse d'évaporation de celui-ci. En effet, pour une augmentation de température de 10 °C (de 25 à 35 °C), la pression de vapeur saturante du THF devrait augmenter de 11 kPa alors que celle du toluène n'augmente que de 2.4 kPa.¹⁰⁰ Pour valider cette hypothèse, des films ont été trempés à partir de solutions dans le chloroforme, un solvant possédant une pression de vapeur saturante similaire à celle du THF (26,2 kPa et 21,6 kPa respectivement).⁹⁹ Le même type d'augmentations d'épaisseur des films minces trempés a été observé sous irradiation dans le chloroforme que dans le THF, confirmant l'hypothèse d'une augmentation d'épaisseur par accélération de l'évaporation du solvant sous illumination dans le régime capillaire et justifiant les résultats analogues pour le copolymère avec et sans BHAB.

La Figure 3.11 superpose l'épaisseur de films minces trempés de PS-P4VP équimolaires en BHAB sans illumination dans trois différents solvants (toluène, THF et chloroforme). Les films minces issus des solutions de THF et de chloroforme sont plus épais dans le régime capillaire que ceux issus de la solution de toluène. Au contraire, l'épaisseur dans le régime de drainage ne semble pas être affectée par la nature du solvant: les données se rejoignent pour des vitesses de 10 à 80 mm/min, soit pour des épaisseurs d'environ 30 à 90 nm. Le minimum d'épaisseur varie également puisque qu'il se situe à des vitesses de retrait de 7-10 mm/min (autour de 30 nm) dans le THF et le chloroforme et à 2-3 mm/min (16 nm) dans le toluène. Ce déplacement vers des vitesses de retrait plus faibles est imputé à la faible volatilité du toluène par rapport au THF et au chloroforme. Il faut donc effectuer des retraits à des vitesses moindres dans le toluène pour que la vitesse d'évaporation du solvant puisse dépasser la vitesse de retrait et donc favoriser le régime capillaire. Le THF et le chloroforme ayant des taux d'évaporation similaires, ils présentent une position commune de leur courbe en V dans la Figure 3.11; c'est donc bien la pression de vapeur saturante du solvant qui contrôle l'emplacement du minimum de la courbe en V ainsi que l'épaisseur des films dans le régime capillaire. Le régime de drainage est visiblement moins influencé par la nature du solvant, plusieurs effets se contrebalançant et permettant à l'épaisseur de rester inchangée, comme discuté dans la référence 89. Les petites différences d'épaisseur entre les trois solvants proviennent principalement de la viscosité, de la tension de surface et de la densité qui varient entre les solvants (Équation 1.3). Le trempage est donc une méthode puissante afin d'obtenir des films minces d'épaisseur contrôlée. En manipulant des paramètres simples tels que la vitesse de retrait, le choix du solvant et l'irradiation de la solution durant le retrait, il est possible d'obtenir une palette complète d'épaisseurs allant de 13 à 300 nm de manière contrôlée et reproductible.

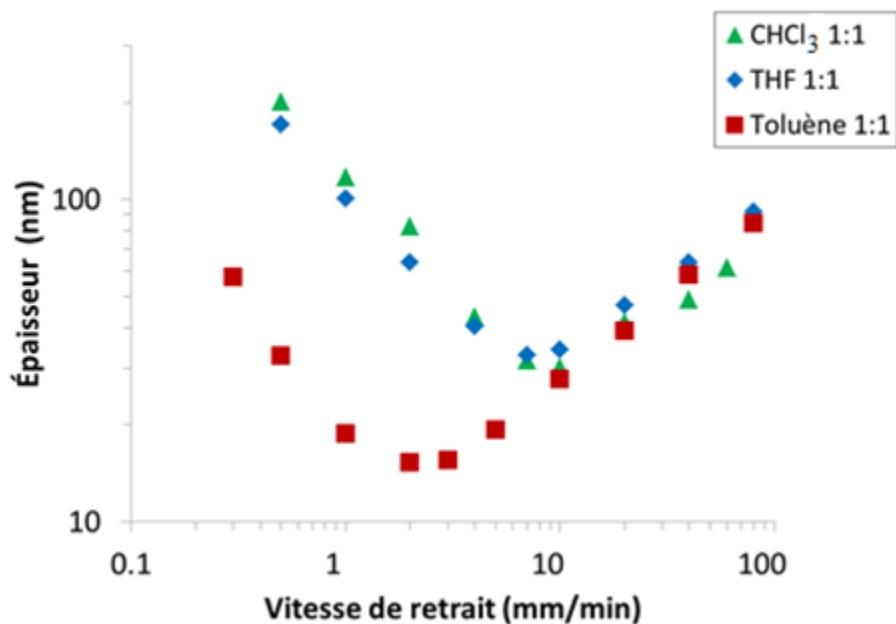


Figure 3.11. Épaisseur des films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP/BHAB équimolaires dans le chloroforme, le THF et le toluène (10 mg/ml en copolymère) sans illumination, en fonction de la vitesse de retrait.

3.2.3 Effet de l'irradiation sur la composition des films minces trempés

La quantité de BHAB emportée dans les films minces trempés a été suivie par spectroscopie IR. Un procédé d'étalonnage similaire à celui employé pour quantifier la présence de NCOOH et NOH a d'abord été mis au point. Les bandes d'étalonnage du PS-P4VP et du BHAB ont été choisies à 1493 et 1505 cm^{-1} respectivement, suivant les critères et conditions décrits au chapitre 2. La bande de BHAB à 1505 cm^{-1} est très peu intense aux faibles vitesses de retrait dans les solutions contenant initialement un ratio molaire BHAB/VP de 0,25, d'autant plus qu'elle est partiellement superposée à la bande à 1493 cm^{-1} . Pour cette raison, une méthode utilisant les dérivées secondes des spectres d'étalonnage a été élaborée comme mentionné dans la Section 2.3 de la partie expérimentale. Ainsi, deux droites d'étalonnage sont utilisées afin de quantifier le BHAB emporté dans les films minces, la méthode des dérivées secondes étant utilisée pour les solutions contenant initialement un ratio molaire BHAB/VP de 0,25 et la méthode « classique » étant utilisée pour les solutions ayant

un ratio molaire BHAB/VP supérieur à 0,25. Ces droites sont respectivement représentées dans les Figures A2 et A3 situées en annexe.

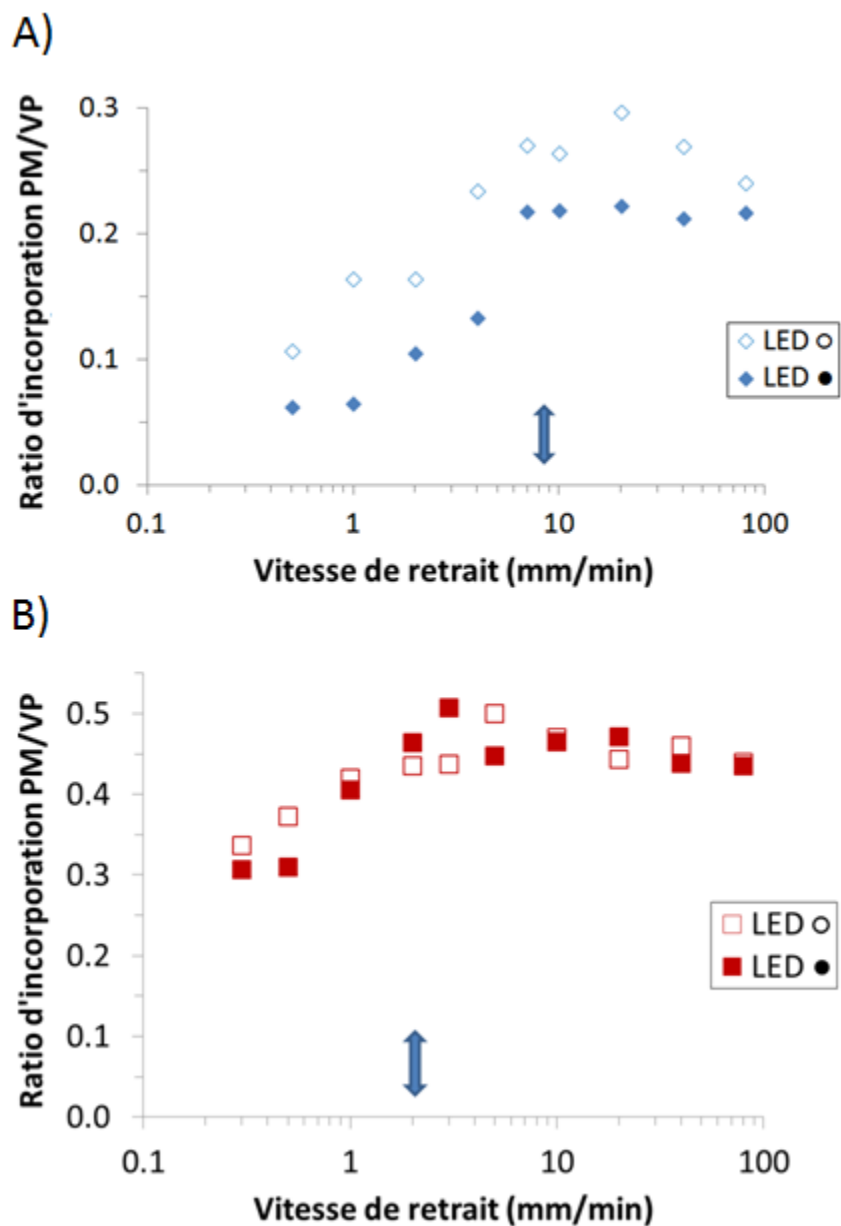


Figure 3.12. Ratio d'incorporation BHAB/VP dans les films minces trempés préparés à partir **A)** d'une solution de PS-P4VP/BHAB_{0,25}, dans le THF (10 mg/ml en copolymère) et **B)** d'une solution de PS-P4VP/BHAB_{0,50} dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait. Les flèches bleues indiquent la vitesse où les films sont les plus minces.

L'évolution du RI PM/VP dans les films minces trempés pour le PS-P4VP/BHAB_{0,25} est analogue à celles pour les dérivés du naphthalène lorsque les films sont préparés à partir du même solvant. La Figure 3.12A montre que le RI débute autour de 24% (par rapport à la composition nominale de 0,25 en solution) dans le THF pour les films sans illumination et s'accroît rapidement dans le régime capillaire, de 0,5 à 7 mm/min, avant de se stabiliser aux environs de 88% à 7 mm/min, là où les films sont les plus minces (Figure 3.12B) jusqu'à 80 mm/min dans le régime de drainage. La Figure 3.12B montre quant à elle que l'évolution du RI dans le toluène débute à des quantités relatives bien plus élevées que dans le THF. En effet, le premier point à une vitesse de 0,3 mm/min se situe à un RI de 62% de BHAB (par rapport à la composition nominale de 0,50 en solution). La quantité de BHAB emportée dans les films augmente également avec la vitesse de retrait, mais de façon beaucoup moins prononcée que dans le THF. Le RI se stabilise en effet, entre 2 et 80 mm/min, à une moyenne de 92%. Comme pour le THF, la vitesse de saturation du RI correspond à la vitesse où le minimum d'épaisseur est atteint, soit à la vitesse de retrait de 2 mm/min pour les films préparés à partir du toluène. L'origine de ces différences entre le THF et le toluène a déjà été discutée à la Section 3.1.2. Elles sont principalement dues à la présence de ponts H compétiteurs entre le THF et le BHAB en solution permettant un lessivage plus important de la petite molécule dans le THF que dans le toluène, où aucune interaction avec le solvant n'entre en compétition avec les liaisons hydrogène formées entre le bloc P4VP et le BHAB. Les mêmes observations sont faites pour des solutions équimolaires de PS-P4VP/BHAB dans le THF et le toluène (et dans le chloroforme, un cas intermédiaire) à la Figure A4.

Les mêmes influences du solvant sur le RI sont observées pour les films minces irradiés durant le trempage. Cependant, le RI dans les films minces de THF augmente de façon significative à toutes les vitesses de retrait, pouvant même plus que doubler à certaines vitesses et certains RI dans le régime de drainage dépassant même le ratio molaire en solution (Figure 3.12A). Ce gain net de BHAB dans les films n'est pas observé avec le toluène, puisque globalement, les valeurs de RI sont similaires entre les films sans et sous irradiation (Figure 3.13). Cette absence d'effet a également été observée avec des solutions de toluène possédant des ratios molaires BHAB/VP de 0,25 et 1,0, comme le présente la Figure A5. Cette quantité de BHAB supplémentaire présente dans les films illuminés dans le THF pourrait provenir du changement du moment dipolaire du BHAB pendant l'irradiation à 365 nm. En

effet, nos calculs de DFT indiquent que le moment dipolaire augmente de 2,03 à 4,72 D lorsque le BHAB passe de la conformation trans à cis, augmentant ainsi davantage l'affinité électrostatique entre le BHAB et le bloc P4VP (moment dipolaire de la 4-méthylpyridine, 2,54 D)¹⁰¹ comparé à l'affinité avec le THF (1,75 D).¹⁰² Les pourcentages d'isomères cis à l'état photo-stationnaire en film mince et en solution dans le toluène et le THF sont identiques (Tableau 3.4) et ne peuvent donc pas expliquer cette différence. Elle peut cependant, être relativisée par le fait que les interactions BHAB-P4VP dans le toluène sont déjà fortes en solutions, puisque le toluène est non compétiteur, limitant l'effet du changement de moment dipolaire sur l'affinité du BHAB avec le P4VP. De plus, les mesures de RMN (Figure 3.8) ont montré que le BHAB est pratiquement figé à l'intérieur des micelles rigides de P4VP, alors qu'il est nettement plus mobile dans le THF. L'augmentation du moment dipolaire du BHAB en conformation cis n'aurait donc que peu d'impact sur le ratio d'incorporation sous irradiation dans le toluène.

Un trempage à 35 °C a été effectué dans la solution de THF (BHAB/VP = 0,25) à 0,50 mm/min afin d'évaluer l'effet de la température sur le RI, sachant que l'irradiation peut mener à une telle augmentation de température dans la zone illuminée. Le film mince trempé ne contenait cependant que 4% de BHAB après retrait, soit beaucoup moins que les films sans irradiation (24%) et sous irradiation (44%) à température ambiante (22-23°C) pour une même vitesse de retrait. Ceci suggère donc que l'augmentation du RI du BHAB est principalement due au photocontrôle des isomères trans-cis du BHAB plutôt qu'au réchauffement du substrat de silicium lors de l'illumination par LED à 365 nm. L'augmentation de température jusqu'à 35 °C pourrait fournir suffisamment d'énergie pour rompre les ponts H BHAB-P4VP et ainsi emporter moins de BHAB dans le film.

3.2.4 Impact sur la morphologie observée

Considérant les résultats de spectroscopie IR et d'épaisseur, un changement de morphologie est attendu dans les films minces issus du THF sous irradiation puisque la fraction volumique de la phase P4VP/BHAB devient plus importante avec l'accroissement de la quantité de BHAB dans les films. Les films minces issus du toluène ne présentant pas cette

caractéristique, ils pourraient donc aider à élucider si un passage de BHAB-trans à BHAB-cis est suffisant pour agrandir le bloc P4VP/BHAB et mener à un changement de morphologie.

Les morphologies aux surfaces des films minces trempés avec et sans illumination ont pu être suivies par AFM. Les séries complètes d'images AFM en fonction de la vitesse de retrait sont présentées aux Figures A6 à A11. La morphologie sphérique est dominante pour les films minces de PS-P4VP pur dans le toluène, seuls des nodules étant observés de 0,3 à 80 mm/min. Le diamètre de ces nodules diminue avec l'augmentation d'épaisseur (Figure A6). Il en est de même dans le THF, à l'exception de courts cylindres apparaissant dans le régime de drainage entre 20 et 80 mm/min (Figure A7). La présence de BHAB exerce un effet direct sur la morphologie finale des surfaces des films minces trempés, les liens supramoléculaires qui se forment entre le BHAB et le bloc P4VP permettant une expansion de la fraction volumique de la phase P4VP/BHAB par rapport à la phase PS du copolymère. Par sa masse molaire plus imposante, le BHAB engendre un gonflement plus important de la phase P4VP que le NOH et NCOOH. En effet, que ce soit dans le THF ou le toluène, les morphologies des films PS-P4VP/BHAB sont plus développées pour un même ratio molaire et un même copolymère utilisés. Par exemple, pour des films préparés à partir du THF, des nodules sont observés de 0,5 à 4 mm/min pour un complexe équimolaire de PS-P4VP(37,5-16k)/NOH (Figure 3.3), tandis que pour un complexe équimolaire de PS-P4VP(37,5-16k)/BHAB, des stries puis des îlots apparaissent à ces mêmes vitesses de retrait. De plus les données de spectroscopie IR ont révélé que les RI de NOH et de BHAB dans ces systèmes sont similaires dans le régime capillaire. Le patron des films minces PS-P4VP/BHAB dans le THF sans illumination (Figure A8) débute par une présence de nodules à 0,5 mm/min, qui représentent vraisemblablement une morphologie sphérique, suivi à 1,0 mm/min d'un mélange de nodules et de stries indiquant une zone de transition entre les morphologies sphérique et cylindrique (horizontale). Ces deux vitesses sont donc particulièrement intéressantes pour tenter un photocontrôle passant des morphologies sphérique ou sphérique/cylindrique à entièrement cylindrique, d'autant plus que les échantillons préparés de 2 à 40 mm/min sont entièrement recouverts de stries reflétant une morphologie cylindrique horizontale (Figure A8). La morphologie obtenue à 80 mm/min est un mélange de nodules et de stries qui pourrait représenter un mélange de

cylindres verticaux et horizontaux, comme il a précédemment constaté à haute vitesses de retrait pour des systèmes similaires dans le THF.²⁷

La morphologie des films de PS-P4VP/BHAB issus de solutions de THF à différents ratios molaires BHAB/VP a été suivie en fonction du RI et de la vitesse de retrait comme l'illustre la Figure 3.13. Le RI augmente graduellement de 0,5 à 7 mm/min, dans le régime capillaire, avant de commencer à stagner à plus hautes vitesses de 10 à 80 mm/min. Cette évolution est identique pour toutes les séries, indépendamment de la quantité de BHAB présente initialement en solution. La Figure 3.13 permet également d'affirmer que la quantité de BHAB prise dans les films est directement proportionnelle à la quantité initiale de BHAB en solution. Le RI dans le plateau tourne en effet autour de 0,22 pour la solution contenant initialement un ratio molaire BHAB/VP de 0,25 et il est pratiquement le double (0,45), le quadruple (0,87) et le quintuple (1,07) pour les solutions contenant initialement un ratio molaire BHAB/VP respectivement de 0,50, 1,0 et 1,25. Ce pseudo-diagramme de phases montre que les morphologies évoluent suivant des lignes horizontales, ce qui prouve que la morphologie dépend directement du RI et seulement indirectement de la vitesse de retrait (qui influence le RI). La phase P4VP/BHAB gonfle en fonction de la quantité de BHAB en interaction avec le bloc P4VP. Ainsi, au-dessus d'un RI de 0,85 (ligne C), cette phase devient la matrice du système tandis que le PS s'assemble en cylindres horizontaux. Entre un RI de 0,34 et 0,85 (entre les lignes B et C), la morphologie n'est plus aussi bien définie, mais on pourrait l'assimiler à une zone de transition entre cylindres et lamelles. Entre un RI de 0,070 et 0,34 (entre les lignes A et B), la morphologie des films est entièrement cylindrique. Certains films à haute vitesse dans cet intervalle peuvent présenter un mélange de cylindres verticaux et horizontaux. Enfin, en dessous de la ligne A, les morphologies sont sphérique ou sphérique/cylindrique à très haute vitesse.

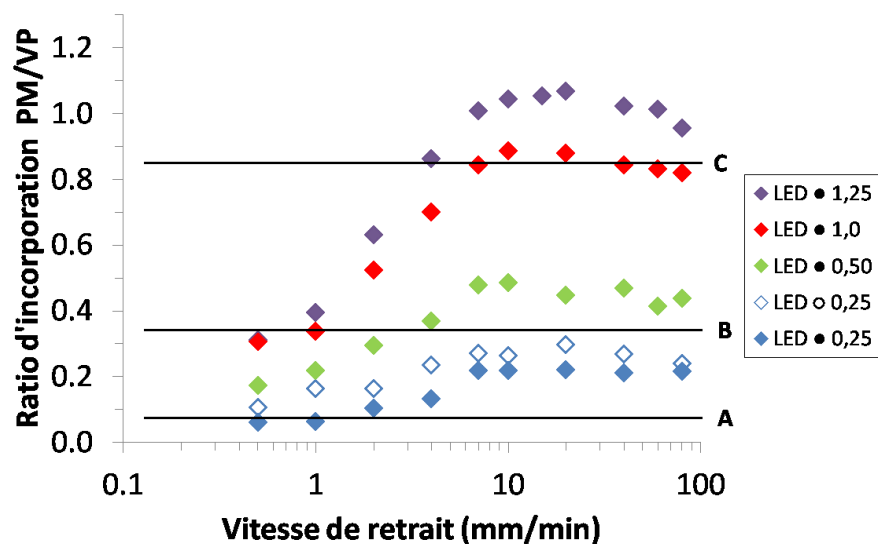


Figure 3.13. Ratio d'incorporation BHAB/VP dans les films minces trempés à partir de solutions de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB dans le THF (10 mg/ml en copolymère) aux différents ratios molaires BHAB/VP indiqués avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait. En dessous de la ligne A, la morphologie est sphérique ou sphérique/cylindrique. Entre les lignes A et B, la morphologie est cylindrique (principalement horizontale). La zone entre les lignes B et C correspond à une zone de transition entre les morphologies cylindrique et lamellaire. Au-dessus de la ligne C, la morphologie est cylindrique inversée.

En ce qui concerne les morphologies obtenues dans le toluène, il a premièrement fallu utiliser un ratio molaire deux fois plus important (BHAB/VP = 0,50) que dans le THF afin d'obtenir une zone de transition entre sphères et cylindres. En effet, la solution de toluène d'un ratio molaire de 0,25 ne présentait que des nodules sur toute la gamme de vitesses étudiées (Tableau A3) et les films illuminés pour cette solution n'ont montré aucun changement morphologique. On peut donc en conclure que seul un photocontrôle proche des zones de transition morphologique est possible. La Figure A9 montre que des nodules accompagnés de petites stries minoritaires sont présents à la surface des échantillons préparés à 0,3 et 0,5 mm/min, reflétant sans aucun doute une morphologie sphérique proche d'une transition vers la

morphologie cylindrique. Les images AFM suivantes révèlent des stries continues sur toute la surface des films trempés à 1 et 2 mm/min, représentant une morphologie à cylindres horizontaux. Une autre transition suit immédiatement à 3 mm/min puisque cet échantillon présente des îlots caractéristiques de la morphologie lamellaire horizontale. Les morphologies des surfaces dans le régime de drainage, de 10 à 80 mm/min, sont ensuite mal définies (Figure A9). Ici aussi, seuls les deux premières vitesses de retrait auraient un potentiel pour un photocontrôle de la morphologie de sphérique à cylindrique.

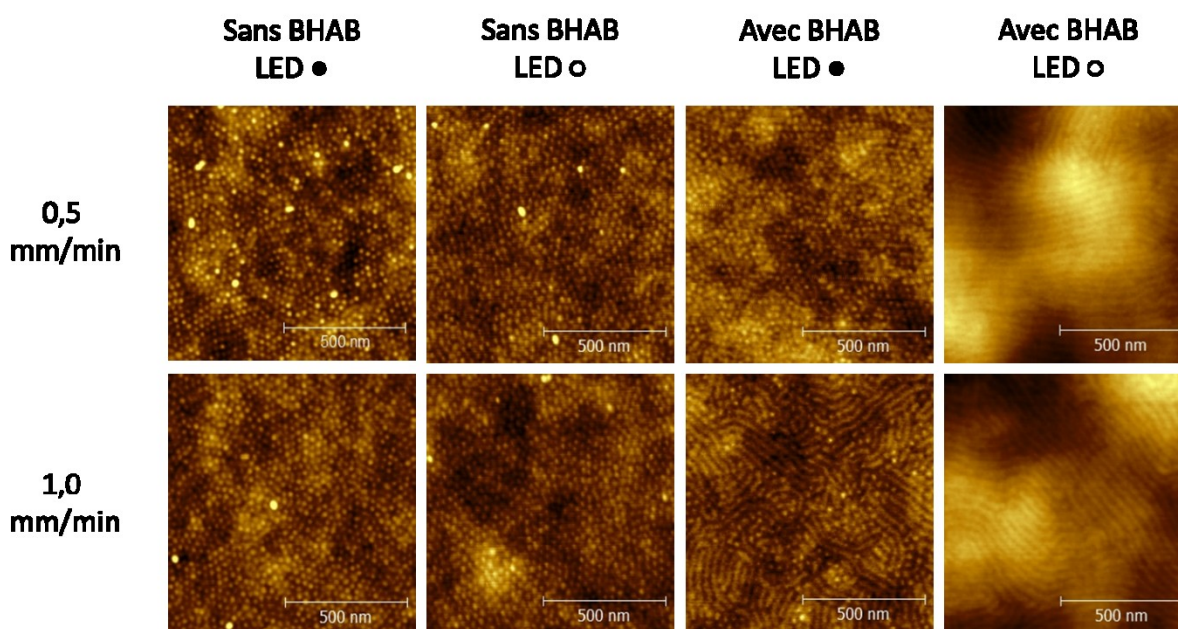


Figure 3.14. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP pur et PS-P4VP/BHAB_{0,25}, dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, aux vitesses de retrait indiquées.

La Figure 3.14 montre la morphologie des films préparés à 0,50 et 1 mm/min dans le THF avec et sans BHAB et avec et sans irradiation. Les films PS-P4VP/BHAB_{0,25} qui, sans illumination, possédaient respectivement une morphologie sphérique et sphérique/cylindrique, apparaissent avec des surfaces à très grande majorité recouvertes de stries continues (une fraction de nodules est encore présente) avec illumination, décrivant une morphologie

cylindrique horizontale. Une transition similaire mais moins prononcée a lieu dans les films minces préparés à partir du toluène à 0,3 et 0,5 mm/min (Figure 3.15), puisque ces deux échantillons passent d'une morphologie sphérique accompagnée d'une minorité des cylindres courts sans illumination à une morphologie de transition majoritairement recouverte de cylindres en compagnie de sphères avec illumination. Les mêmes expériences avec illumination pendant le trempage ont été effectuées avec le PS-P4VP pur dans le THF et le toluène aux mêmes vitesses de retrait que les films photosensibles. Aucun changement morphologique n'est observé entre les films minces de PS-P4VP pur avec et sans illumination, comme l'illustrent les images AFM des Figures 3.14 et 3.15, ce qui confirme que l'élévation de température du substrat n'est pas à l'origine de la transition morphologique.

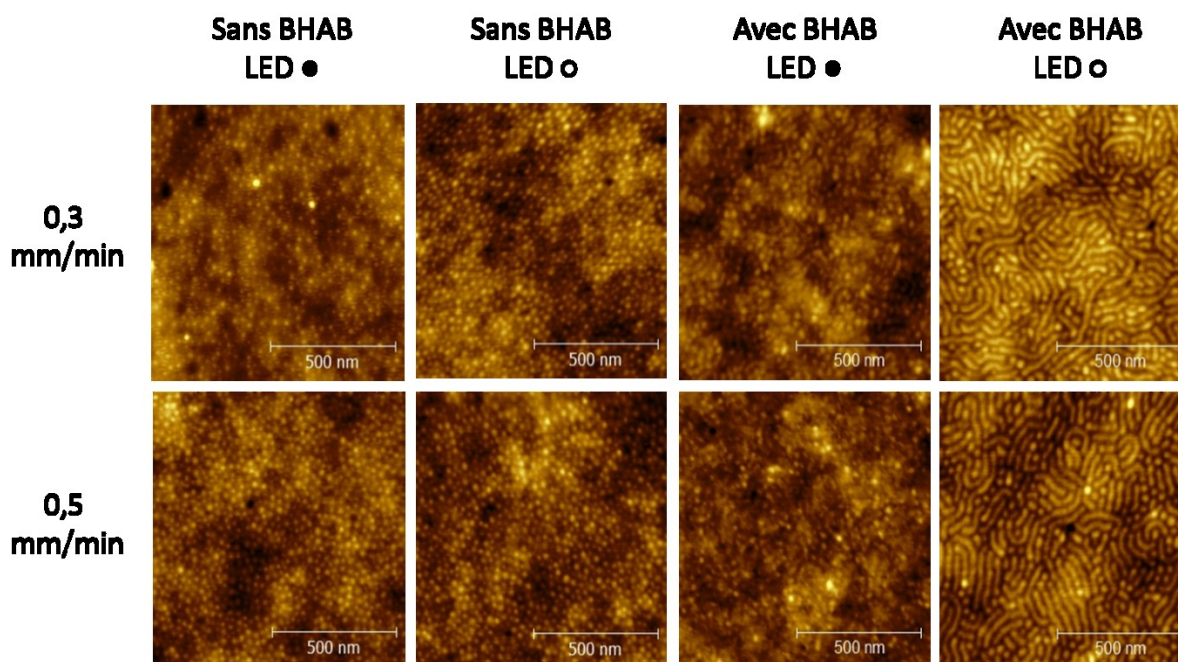


Figure 3.15. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP pur et PS-P4VP/BHAB_{0,50}, dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, aux vitesses de retrait indiquées.

Ces transformations majeures ont donc bien un lien avec la présence de BHAB en solution. En ce qui concerne le THF, elles peuvent être imputées à une quantité de BHAB plus importante prise dans les films, comme l'ont démontré les données de spectroscopie IR de la Figure 3.12A. L'effet de l'augmentation de température associée à l'illumination ayant démontré un impact négatif sur le RI, cette augmentation de la quantité de BHAB peut encore une fois être expliquée par sa photo-isomérisation qui améliore ses interactions en conformation cis avec le bloc P4VP (voir Section précédente). Les changements morphologiques dans le toluène ne peuvent pas être imputés à une présence de BHAB supplémentaire dans les films minces, puisque le RI entre des films avec et sans illumination ne varie pas (Figure 3.12B). L'apparition de cylindres horizontaux dans les films minces de toluène à 0,3 et 0,5 mm/min pourrait donc s'expliquer uniquement par la photo-isomérisation du BHAB-trans en BHAB-cis pendant le retrait en trempage. L'isomère cis occupe un volume généralement plus important que l'isomère trans et l'empilement des molécules de BHAB-cis le long de la chaîne de P4VP est rendu plus difficile dû à l'encombrement stérique plus important généré par l'isomérisation cis. Par conséquent, la phase P4VP/BHAB serait davantage gonflée, ce qui permettrait d'augmenter sa fraction volumique par rapport à la phase PS et ainsi de résulter en une transition morphologique sans variation du ratio molaire pris dans les films minces trempés. Aucune raison ne suggère que ce gonflement additionnel issu du volume supplémentaire généré par le BHAB-cis ne se produit pas dans le THF. Les transitions observées dans le THF seraient donc dues à une combinaison de deux effets, l'augmentation du RI du BHAB pris dans les films minces lors de l'illumination et l'isomérisation du BHAB en forme cis, tandis que les transitions dans le toluène seraient uniquement dues à l'isomérisation du BHAB en solution (ou dans le film en train de sécher).

Il a été donc montré que la morphologie des films minces trempés de PS-P4VP/BHAB peut être contrôlée de façon supramoléculaire, d'une part en faisant varier la quantité de BHAB dans les couches minces en fonction de la vitesse de retrait dans le THF et le toluène, et d'autre part par photocontrôle sous illumination continue des films minces durant le trempage en augmentant le RI du BHAB et en changeant l'isomérisation du BHAB en solution. Il est alors judicieux de vérifier si les mêmes effets sont constatés lorsque la solution est illuminée à 365 nm avant et après le retrait par trempage.

3.2.5 Illumination avant et après trempage

Des expériences complémentaires aux vitesses de retrait montrant un changement de morphologie lorsque le film est irradié pendant le trempage dans le THF et le toluène ont été réalisées. Des tests d'illumination avant et après trempage, consistant respectivement à illuminer la solution PS-P4VP/BHAB_{0,25} pendant 20 minutes avant l'immersion du substrat et à illuminer les films minces secs « sans irradiation » après leur retrait, ont été accomplis comme le présente la Figure 3.16.

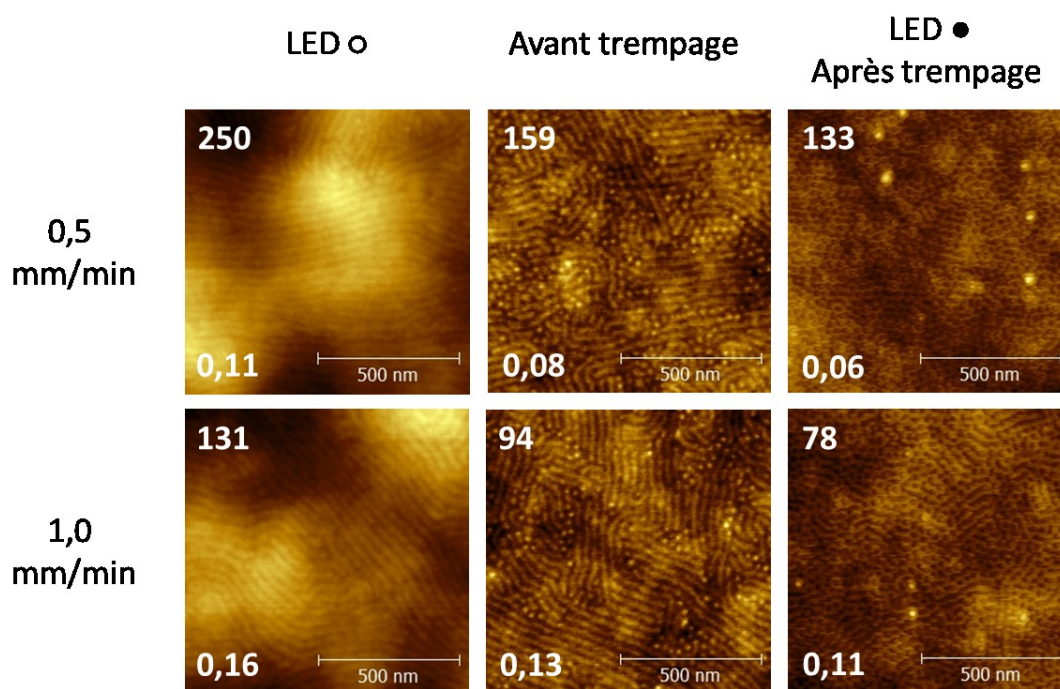


Figure 3.16. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP/BHAB_{0,25}, dans le THF (10 mg/ml en copolymère) et illuminés à 365 nm, pendant (LED ○), avant ou après trempage, aux vitesses de retrait indiquées. L'épaisseur en nm de chaque film est indiquée dans le coin supérieur gauche et le ratio d'incorporation BHAB/P4VP dans le coin inférieur gauche. « Avant trempage » signifie que la solution en question a été pré-irradiée à 365 nm pendant 20 minutes avant l'immersion du substrat. « Après trempage » signifie que les échantillons « sans irradiation » ont été irradiés à 365 nm pendant 20 minutes une fois les films minces secs formés.

La première constatation est qu'aucun changement n'a lieu dans les films minces illuminés « après trempage » par rapport aux films minces sans irradiation, puisque l'épaisseur, le RI ainsi que les morphologies obtenus à 0,5 et 1 mm/min sont identiques. Un photocontrôle morphologique est donc impossible une fois le film mince devenu sec, très probablement dû au manque de mobilité du polymère à l'état solide. Ce manque de mobilité avait été mis en évidence par un temps de demi-vie de BHAB très court et par une quantité d'isomères cis faible à l'état photo-stationnaire (Tableau 3.4). Les morphologies obtenues par l'auto-assemblage du complexe PS-P4VP/BHAB en films minces sont donc stables après le retrait en trempage.

Les échantillons obtenus avec une illumination de la solution pendant 20 minutes avant trempage ont quant à eux des propriétés intermédiaires entre celles des films trempés sans et sous irradiation. La Figure 3.16 montre que le RI du BHAB possède une valeur intermédiaire par rapport à ces films, tandis que l'épaisseur reste plus ou moins dans la même échelle de grandeur que celle des films sans irradiation. La morphologie résultante à 0,5 mm/min est également intermédiaire entre sphérique et cylindrique, tandis qu'à 1 mm/min la morphologie est toujours dans une zone de transition nodules/stries avec cependant davantage de stries que de nodules par rapport aux films sans irradiation. L'épaisseur n'augmente pas drastiquement car le faisceau lumineux n'irradie pas la solution pendant le retrait en trempage et la pression de vapeur saturante du solvant reste donc semblable à celle des échantillons sans irradiation. Concernant le RI, le temps que prend le trempage de chaque échantillon joue un rôle essentiel, puisqu'il faut 20 et 10 min respectivement pour les vitesses de retrait à 0,5 et 1 mm/min et que le temps de demi-vie du BHAB en complexe avec le PS-P4VP dans le THF est de 69 min (Tableau 3.4). Ces temps de retrait sont suffisamment longs pour que le pourcentage d'isomères cis en solution diminue pendant le retrait et donc réduise la photosensibilité du système et le gonflement de la phase P4VP/BHAB. Les interactions BHAB-P4VP sont alors moins favorisées, menant à un RI moins important et donc à une transition morphologique incomplète, par rapport aux films sous irradiation. Il est alors possible d'obtenir des résultats intermédiaires en illuminant la solution photosensible avant trempage, même si les temps de retrait sont élevés.

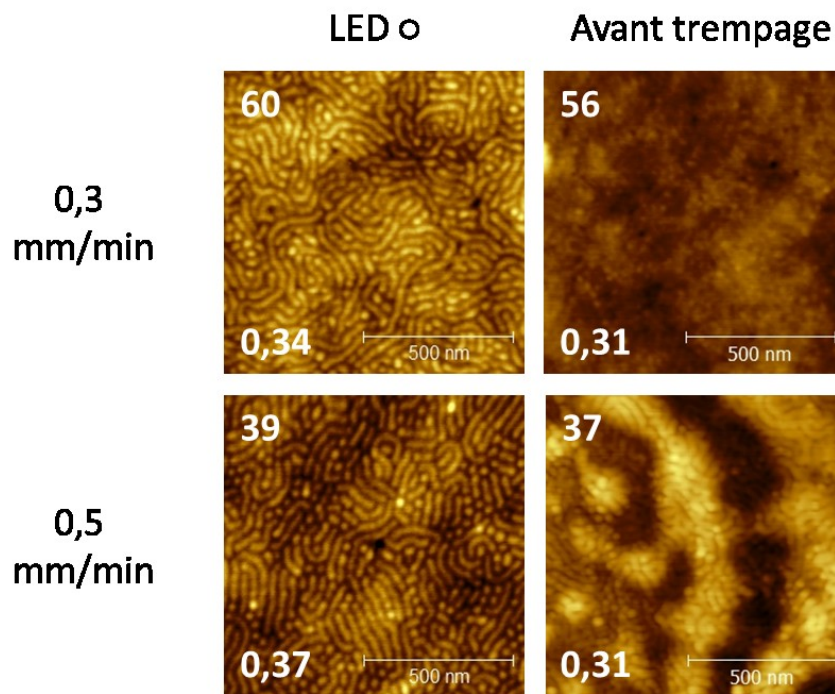


Figure 3.17. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution PS-P4VP/BHAB_{0,50}, dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) et illuminés à 365 nm, pendant (LED◯) et avant trempage, aux vitesses de retrait indiquées. L'épaisseur en nm de chaque film est indiquée dans le coin supérieur gauche et le ratio d'incorporation BHAB/P4VP dans le coin inférieur gauche. « Avant trempage » signifie que la solution en question a été pré-irradiée à 365 nm pendant 20 minutes avant l'immersion du substrat.

Le temps de demi-vie dans le toluène est cependant beaucoup moins long (8 min). En conséquence, les échantillons illuminés avant trempage présentent les mêmes épaisseurs et le même RI que les films sans et sous irradiation, comme l'illustre la Figure 3.17. Aucune transition morphologique n'est constatée pour l'échantillon illuminé avant trempage à 0,3 mm/min par AFM, la surface étant identique aux films sans irradiation pour le même système. Avec un temps de retrait de 30 min et un temps de demi-vie de 8 min, la quantité de BHAB-cis en solution devient trop faible au cours du trempage pour gonfler la phase P4VP/BHAB et mener à un changement morphologique. Le retrait à 0,50 mm/min, qui dure 20 min, donne un résultat plus concluant, puisque des stries apparaissent au milieu des nodules comme pour

l'échantillon sous irradiation. Malgré un temps de demi-vie court dans le toluène, l'illumination de la solution permet un certain photocontrôle morphologique si la durée du trempage n'excède pas une certaine période où la quantité de BHAB-cis devient insuffisante pour faire une différence.

3.3 Étude de l'influence du temps de demi-vie des azobenzènes et de la masse molaire de PS-P4VP

La suite de cette étude consiste à faire varier des paramètres clés du système comme la nature de l'azobenzène sélectionné (et par la même occasion son temps de demi-vie) ainsi que la masse molaire moyenne en nombre du CPB étudié afin d'effectuer des comparaisons avec le système PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB étudié dans la Section 3.2. Le nouvel AB choisi est le 4-hydroxy-4'-cyano-azobenzène (CHAB) qui possède un temps de demi-vie très court par rapport au BHAB. Il sera étudié en complexe avec le PS-P4VP(24k-9,5k) (Figure 3.18). Un second CPB de masse molaire plus élevée, le PS-P4VP(36,5k-16k) (30,5% de P4VP en masse), sera également étudié en complexation avec le BHAB (Figure 3.18). Ce copolymère, contrairement au PS-P4VP(24k-9,5k) (28,4% de P4VP en masse), forme probablement des micelles dans le THF, Les expériences seront uniquement effectuées dans le THF et pour des échantillons illuminés pendant le trempage.

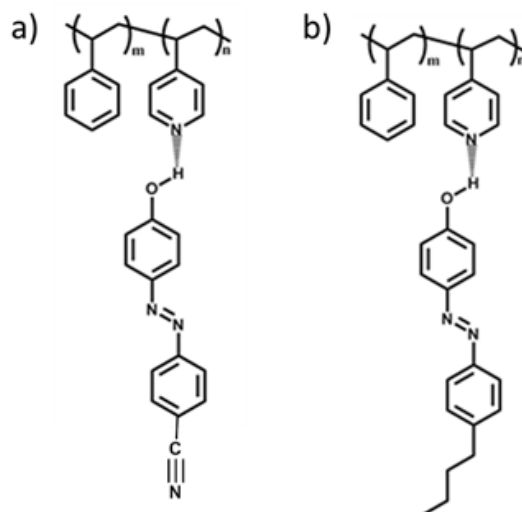


Figure 3.18. Structures chimiques des systèmes supramoléculaires et photosensibles étudiés. **a)** PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB et **b)** PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB.

3.3.1 Caractérisation des solutions

La bande d'absorption maximale trans du BHAB pur, située autour de 353 nm, est légèrement déplacée vers le rouge, à 364 nm, dans les spectres UV-visible de CHAB pur (Figure 3.19). Nous avons d'abord déterminé les temps de demi-vie des AB dans les différents systèmes sélectionnés, comme résumé au Tableau 3.5. Toutes les illuminations pendant le trempage en présence de CHAB ont donc été effectuées à 365 nm et à une puissance de 40 mW/cm². Le temps de demi-vie du CHAB, que ce soit en complexation avec le PS-P4VP ou pur dans le THF, est nettement plus court que celui du BHAB dans les mêmes conditions, soit seulement 2 min pour le complexe PS-P4VP/CHAB versus 69 min pour le complexe PS-P4VP/BHAB, à comparer à 0,7 min pour le CHAB pur versus 53 min pour le BHAB pur. Quant au complexe de BHAB avec le PS-P4VP de masse molaire supérieure (36,5k-16k), aucune variation majeure n'est observée par rapport au complexe avec le CPB de masse molaire de 24k-9,5k, le temps de demi-vie du BHAB demeurant en effet plus au moins constant autour de 60 min.

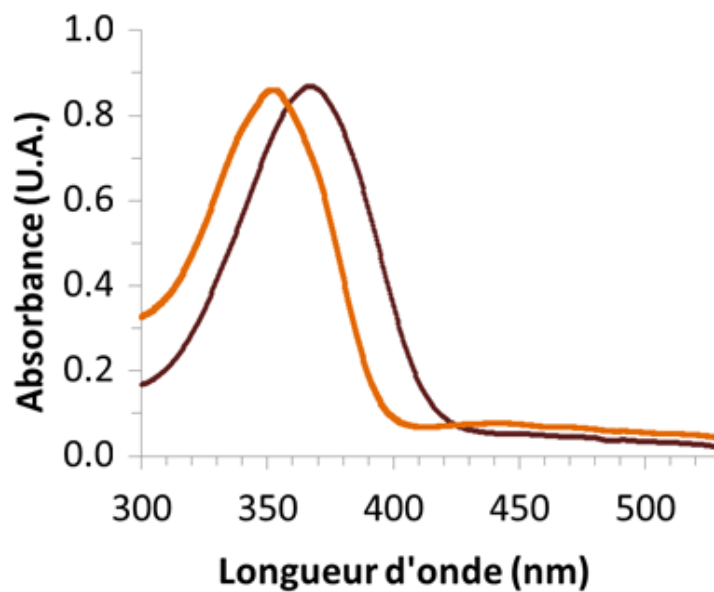


Figure 3.19. Spectres UV-vis initiaux d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB_{0,25} (orange) et d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB_{0,25} (rouge foncé), de concentrations massiques en copolymère de 0,050 mg/ml dans le THF.

Le pourcentage d'isomère cis à l'état photo-stationnaire est identique dans presque toutes les solutions de BHAB et de CHAB dans le THF, étant toujours supérieur à 90%. Cependant, la solution de CHAB pur en solution contient une quantité d'isomère cis (65%) nettement plus faible qu'en complexation avec le PS-P4VP(24k-9,5k) dans le THF. Ceci pourrait être dû au temps de demi-vie très court (0,67 min) du CHAB pur dans ce solvant qui empêcherait la population d'isomère cis d'augmenter jusqu'à 90%.

Tableau 3.5. Temps de demi-vie et pourcentage d'isomères cis à l'état photo-stationnaire du CHAB et du BHAB dans différentes solutions dans le THF, obtenus par spectroscopie UV-visible.

	CHAB pur	PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB	BHAB pur	PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB	PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB
BHAB/VP	/	0,25	/	0,25	0,25
k₁ (min⁻¹)	1,0	0,39	0,013	0,010	0,012
t_{1/2} (min)	0,67	1,8	53	69	58
% cis	65	91	96	93	97

Les mesures de DLS permettent de confirmer qu'aucune micelle ne se forme avec le copolymère PS-P4VP(24k-9,5k) dans le THF que ce soit avec ou sans le BHAB ou le CHAB. En effet, aucun signal suffisamment élevé n'est détecté afin d'obtenir une valeur de R_h au-dessus de la limite de détection de l'appareil. Malgré la sélectivité du THF pour le bloc PS,⁹⁰ si le bloc P4VP est de masse molaire suffisamment faible, il peut être entièrement dissout et former des solutions non-micellaires. Le PS-P4VP(36,5k-16k) de masse molaire plus élevée forme quant à lui des micelles possédant un rayon hydrodynamique de 20,8 nm en solution dans le THF à la même concentration. Comme pour les micelles de P4VP/NCOOH et de P4VP/NOH dans le THF, le toluène et le p-dioxane (Tableau 3.1), la présence de la petite molécule ne change pas la taille des agrégats, puisque le rayon hydrodynamique pour le complexe PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB_{0,25} dans le THF est de 20,2 nm. L'existence de micelles dans ce système s'explique principalement par une masse molaire moyenne du bloc P4VP plus élevée, 16 kg/mol contre 9,5 kg/mol, et par un pourcentage en masse de P4VP plus important, 30,5% versus 28,4%.

Les spectres RMN des deux systèmes de masses molaires différentes n'ont toutefois pas montré de disparités nettes. La Figure 3.20 montre que les signaux de BHAB dans les deux complexes de PS-P4VP sont en effet fins et que le pic -OH du BHAB autour de 8,9 ppm ne se déplace pas par rapport au BHAB pur dans le THF-d₈, soulignant ainsi que la formation

de ponts H se fait majoritairement entre le THF et le BHAB. Cependant ces pics sont de la même largeur. On peut supposer que les micelles P4VP/BHAB formées avec le copolymère de masse molaire plus élevée sont peu rigides et n'affectent que minimalement la mobilité du BHAB en solution.

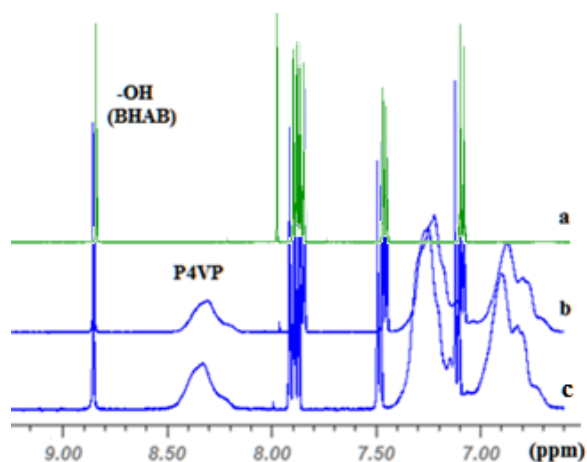


Figure 3.20. Spectres RMN ^1H partiels dans le THF- d_8 **a)** du BHAB pur, **b)** du PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB $_{0,25}$ et **c)** du PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB $_{0,25}$. La mobilité du BHAB n'est pas affectée par la présence de PS-P4VP en solution.

3.3.2 Épaisseur des films minces : comparaison entre les systèmes

La Section 3.2 a mis en évidence l'influence de la vitesse de retrait sur l'épaisseur finale des films minces (préparés dans le THF) organisée en deux régimes bien distincts: le régime capillaire sous 7 mm/min où l'épaisseur est dictée par la vitesse d'évaporation du solvant et le régime de drainage au-dessus de 10 mm/min, où elle est principalement régie par la viscosité du milieu.^{23,24} Il a aussi été observé que les échantillons irradiés à 365 nm par LED pendant le trempage dans le THF gagnaient en épaisseur, indépendamment de la présence ou non de BHAB en solution, à cause de l'évaporation du solvant accélérée par augmentation de température générée par l'absorption du faisceau lumineux par le substrat de silicium. Les Figures 3.21 et 3.22 montrent que les solutions de PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB $_{0,25}$ et de PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB $_{0,25}$ adoptent les mêmes tendances que la solution de PS-P4VP(24k-

9,5k)/BHAB_{0,25} étudiée précédemment. La forme de courbe en V, caractéristique de la présence des régimes capillaire et de drainage décrite par les Équations 1.2 et 1.3, est respectée par les deux nouveaux systèmes, tant pour les films sans et sous irradiation. Le minimum des courbes se situe aux mêmes vitesses de retrait entre 7 et 10 mm/min pour toutes les séries de trempage dans le THF, avec toujours un léger déplacement du minimum d'épaisseur vers les plus hautes vitesses sous irradiation.

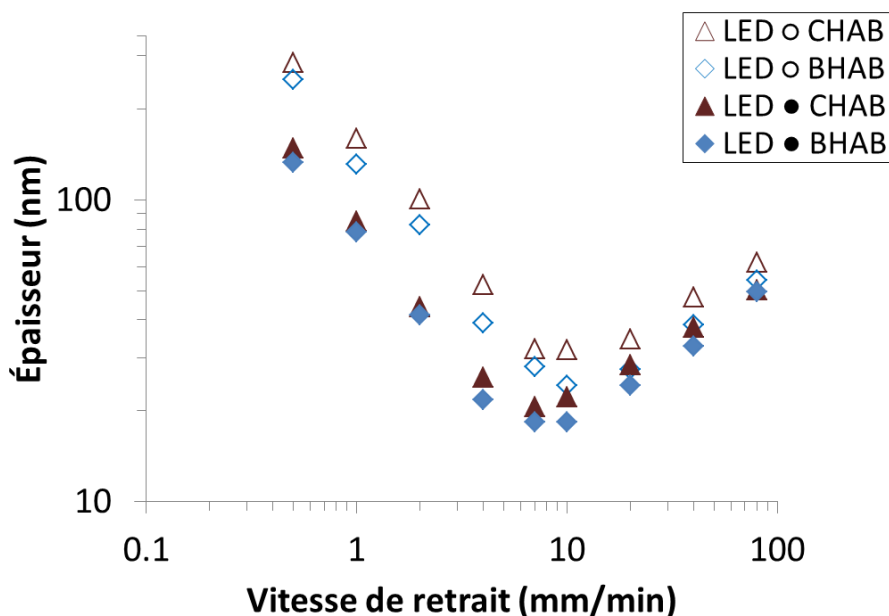


Figure 3.21. Épaisseur des films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP/CHAB_{0,25} et de PS-P4VP/BHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.

Tout comme le complexe de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB_{0,25}, l'accroissement d'épaisseur sous irradiation se produit davantage dans le régime capillaire à basses vitesses que dans le régime de drainage à hautes vitesses en raison du temps d'illumination plus long pour ces films et de l'importance de la vitesse d'évaporation du solvant dans le régime capillaire, comme décrit dans la Section 3.2.2. Le ratio d'accroissement d'épaisseur sous illumination est relativement constant pour les trois systèmes, tournant autour de 2 dans le

régime capillaire et autour de 1,2 dans le régime de drainage. Ce phénomène de gain d'épaisseur sous irradiation est donc lié à la nature du solvant utilisé (et vraisemblablement du substrat) plutôt qu'au type d'AB ou de CPB utilisés. Les films sous irradiation issus de la solution de référence PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB_{0,25} semblent moins épais que ceux sous irradiation avec le CHAB ou avec le PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB_{0,25}.

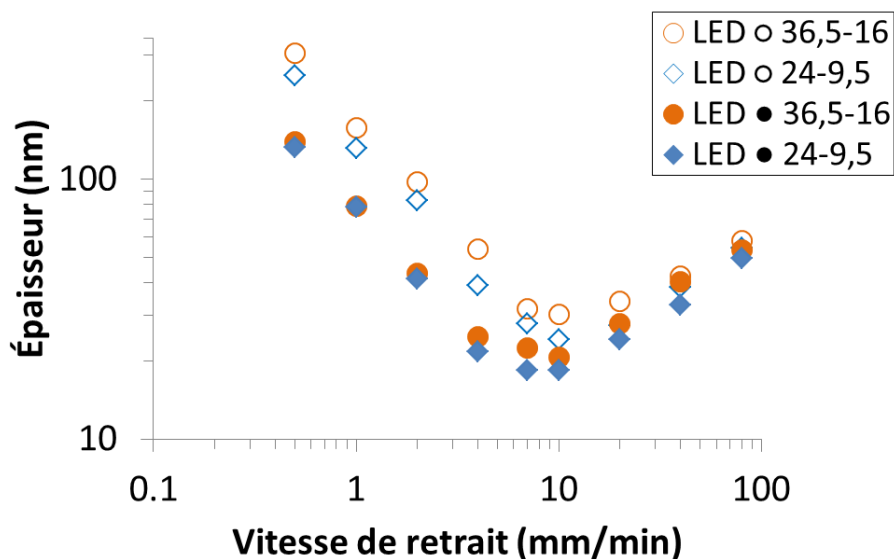


Figure 3.22. Épaisseur des films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB_{0,25} et de PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.

Cependant, cette différence est à nuancer car l'épaisseur des films minces en trempage peut être affectée par le taux d'humidité ambiante et les différentes séries de trempage ont été faites à plusieurs mois d'intervalle. Il n'est donc pas impossible que les paramètres expérimentaux soient responsables de ces différences d'épaisseur. Selon l'Équation 1.3, l'épaisseur des films minces trempés est directement proportionnelle à la viscosité (à la puissance 2/3) de la solution dans le régime de drainage. Or, la viscosité d'un polymère dépend notamment de sa masse molaire.¹⁰³ Cette augmentation de viscosité avec la masse

moléculaire du polymère pourrait être quantifiée à l'aide de la relation de Mark–Houwink–Sakurada comme l'ont fait Gupta et al. pour une série de PMMA de masses molaires différentes dans un bon solvant.¹⁰⁴ La solution de PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB_{0,25} est donc plus visqueuse que la solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB_{0,25} à une même concentration en copolymère, ce qui pourrait expliquer que les films trempés du CPB de masse molaire plus élevée sont toujours plus épais que ceux du complexe de PS-P4VP(24k-9,5k) dans le régime de drainage, que ce soit sans et sous irradiation (Figure 3.22). De plus, cette différence d'épaisseur est beaucoup moins prononcée dans le régime capillaire, les films issus des deux systèmes possédant pratiquement la même épaisseur. Ces nouvelles mesures d'épaisseur de films minces trempés avec et sans illumination confirment que le gain d'épaisseur est indépendant ou peu affecté par le temps de demi-vie de l'AB mais aussi par la masse molaire du PS-P4VP sélectionné (dans le régime capillaire). La nature du solvant utilisé est le principal élément influençant l'épaisseur des films minces obtenus en fonction de la vitesse de retrait, qui dirige le minimum d'épaisseur à une zone de vitesses très spécifique principalement contrôlée par la pression de vapeur saturante du solvant, et qui permet l'augmentation de l'épaisseur des films sous irradiation par LED de manière importante ou modeste selon l'évolution forte (THF, chloroforme) ou faible (toluène) de la pression de vapeur avec la température.

3.3.3 Évolution de la composition des films minces

Les mesures d'épaisseur ont été complétées par des mesures de spectroscopie IR pour déterminer la quantité d'AB retenue dans les films avec et sans irradiation. Les mêmes bandes de PS-P4VP et de BHAB, respectivement à 1493 cm⁻¹ et 1505 cm⁻¹, ont été sélectionnées pour le système de masse molaire supérieure. La bande du groupement cyano à 2227 cm⁻¹ a été choisie pour la quantification du CHAB et la normalisation a été maintenue en utilisant la bande du copolymère à 1493 cm⁻¹. Les droites d'étalonnage de ces deux systèmes sont respectivement représentées aux Figures A12 et A13, en annexe. Ces bandes respectent les conditions générales déjà discutées aux sections précédentes (Sections 3.1.2 et 3.2.3).

La Figure 3.23 montre que l'évolution du RI du CHAB en fonction de la vitesse de retrait dans le THF est très analogue à celle du BHAB dans les mêmes conditions de trempage, avec toutefois des différences non négligeables. La quantité de CHAB retenue dans les films minces se situe autour de 20% de la quantité initiale de CHAB en solution à une vitesse de 0,5 mm/min avant d'augmenter de façon linéaire dans le régime capillaire de 0,5 à 7 mm/min, puis d'atteindre un plateau spécifique autour de 90% dans le régime de drainage de 10 à 80 mm/min. Cette tendance dans le THF est liée à la capacité du CHAB de former des ponts H soit avec le THF, soit avec le bloc P4VP, ainsi qu'à la formation d'un ménisque à l'interface air/solution/substrat qui favorise le lessivage de PM à basses vitesses, tel que discuté en détail à la Section 3.1.2. La Figure 3.23 montre toutefois que le RI du CHAB évolue de façon plus rapide dans le régime capillaire que celui du BHAB. Il y a donc, en moyenne, une quantité de CHAB retenue dans les films qui est supérieure par rapport aux films avec BHAB, ce qui pourrait avoir des conséquences importantes sur les morphologies finales des films minces trempés à basses vitesse de retrait. Le moment dipolaire calculé par DFT pour l'isomère trans du CHAB (6,9 D) est nettement plus élevé que celui du BHAB trans (1,5 D), ce qui pourrait expliquer le RI plus important pour le CHAB à basses vitesses sans irradiation. Leurs RI dans le régime de drainage se rejoignent pratiquement autour du même plateau à 90%. Il a précédemment été prouvé, avec les PM de NCOOH et de NOH, que la force des liaisons hydrogène n'influe pas sur le RI à basses vitesses dans le THF. Les spectres d'étalonnage ont également permis d'observer que les ponts H formés avec le P4VP par le CHAB et le BHAB sont similaires en comparant la position de la bande de pyridine liée par ponts H (à 1010 cm^{-1} pour les deux AB) et l'intensité relative de la bande de pyridine libre à 993 cm^{-1} . Le déplacement de la bande à 1598 cm^{-1} est également similaire dans les deux systèmes.

Une augmentation de RI dans les films minces sous irradiation de CHAB est constatée sur toute la gamme de vitesses étudiées, tout comme on l'avait observé pour les films contenant le BHAB. Les RI sous illumination des deux systèmes sont cependant très similaires. Le moment dipolaire des isomères cis du BHAB (4,7 D) et du CHAB (4,1 D) sont très semblables, ce qui pourrait expliquer les valeurs proches de RI sous irradiation pour les deux systèmes. Il est, en conséquence, notable que la différence de RI entre les films sans et sous irradiation est en moyenne moins prononcée pour les complexes de CHAB que pour les

films de BHAB, ce qui devrait avoir des conséquences sur l'amplitude du changement morphologique possible sous irradiation.

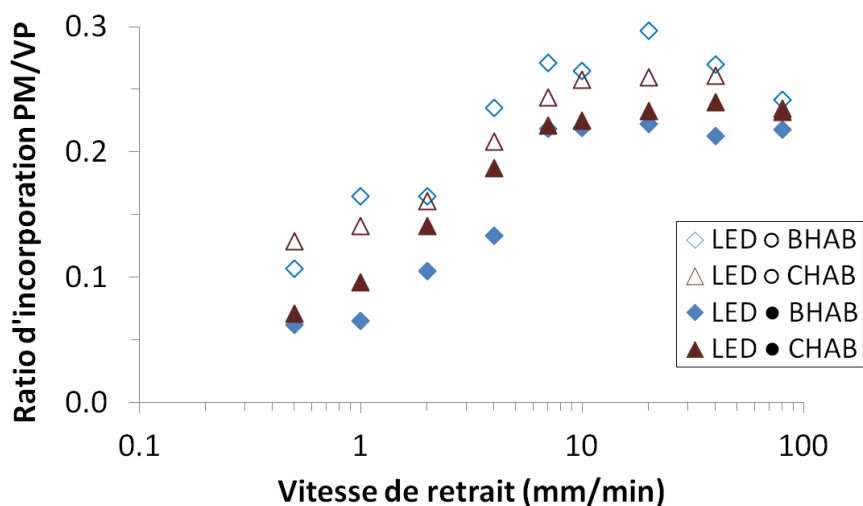


Figure 3.23. Ratio d'incorporation CHAB/VP et BHAB/VP dans les films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP/CHAB_{0,25} et PS-P4VP/BHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ◊) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.

L'influence de la masse molaire du CPB sur le RI du BHAB est nettement moins évidente puisque, comme le montre la Figure 3.24, les valeurs sont pratiquement identiques avec les deux masses molaires de PS-P4VP, que ce soit avec ou sans lumière. Le plateau dans le régime de drainage des films sans irradiation du PS-P4VP(36,5k-16k) se situe légèrement en dessous du plateau des films sans irradiation du PS-P4VP(24k-9,5k), 80% de la quantité nominale de 0,25:1 contre environ 90%, ce qui est négligeable sachant que les écarts types se superposent. La quantité de BHAB supplémentaire pris dans les films minces irradiés est quasiment identique sur toute la série de vitesses. La masse molaire du CPB ainsi que la présence de micelles de P4VP/BHAB en solution dans le cas du PS-P4VP(36,5k-16k) ne jouent donc pas un rôle essentiel dans l'augmentation du ratio d'incorporation PM/VP (dans le

cas présent). Les complexes de PS-P4VP/NCOOH et NOH étudiés à la Section 3.1 avaient déjà prouvé que le rôle des micelles en solution était moindre que la compétition du solvant pour former des ponts H sur l'évolution du RI. Il faut rappeler que ces micelles ne sont pas très rigides dans le THF, comme l'ont démontré les spectres RMN de la Figure 3.20 et donc qu'un possible effet de micellisation sur le RI avec le PS-P4VP(36,5k-16k) n'est peut-être pas visible. Étant donné les similitudes en composition des films minces de ces deux systèmes, seules les différences de masse molaire et de pourcentage de P4VP en masse pourraient mener à des divergences morphologiques.

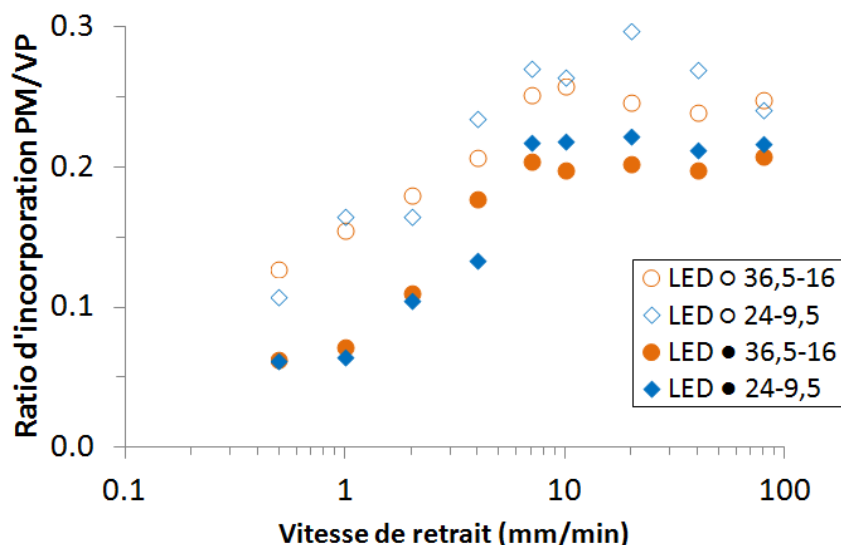


Figure 3.24. Ratio d'incorporation BHAB/VP dans les films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB_{0,25} et PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.

3.3.4 Conséquences sur la morphologie des films minces

La morphologie des films minces trempés avec et sans lumière a été suivie pour toutes les vitesses de retrait dans les différents systèmes. Les séries d'images AFM topographiques

des films minces de cette Section sont disponibles aux Figures A14 à A18 et seuls les échantillons où un changement morphologique a lieu sont représentés aux Figures 3.25 et 3.26, respectivement pour les complexes de PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB et de PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB. Les morphologies des films minces trempés sous et sans illumination obtenus de ces systèmes sont classées dans le Tableau 3.6. Des différences majeures avec la série d'images du complexe PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB dans le THF ressortent de ces figures, puisque les nodules sont maintenus jusqu'à 2 mm/min avec le CHAB dans les films sans illumination (Figure A14 et Tableau 3.6), reflétant très vraisemblablement une morphologie sphérique, tandis qu'elle n'était présente qu'à la plus basse vitesse de retrait de 0,5 mm/min avec le BHAB (Figure A8 et Tableau 3.6). La zone de transition nodules/stries, qui représente la frontière entre les phases sphérique et cylindrique, se situe par conséquent à la vitesse de retrait de 4 mm/min, soit à une vitesse bien plus élevée que celle pour le complexe de BHAB (à 1 mm/min). Ce déplacement de la zone de transition vers des plus hautes vitesses se produit malgré le fait que la quantité de CHAB emportée dans ces films non irradiés est supérieure à celle de BHAB dans les films équivalents (Figure 3.23). En fait, la transition se produit à ratio molaire CHAB/VP de 0,19 qui est bien plus élevé que le ratio molaire BHAB/VP de 0,07 dans sa zone de transition à 1 mm/min. La fraction volumique de la phase P4VP/CHAB est apparemment insuffisante pour permettre une transition morphologique malgré une quantité de CHAB plus importante retenue dans les films minces dans le régime capillaire par rapport aux films de BHAB : il faut davantage de CHAB que de BHAB dans les films minces trempés pour passer d'une morphologie sphérique à cylindrique. Ce résultat surprenant pourrait être dû à une possible plus grande dispersion de CHAB dans la phase PS et donc à une réduction du gonflement de la fraction volumique de P4VP. Un autre facteur est la masse molaire du CHAB (223,07 g/mol) plus petite que celle du BHAB (254,14 g/mol), limitant ainsi l'expansion de la phase P4VP/CHAB. Les morphologies des films minces sans irradiation des deux complexes sont ensuite quasi similaires de 7 à 80 mm/min, en passant par des cylindres horizontaux puis possiblement à un mélange de cylindres horizontaux et verticaux à 80 mm/min (dès 40 mm/min pour le PS-P4VP/CHAB).

Tableau 3.6. Types de morphologies observées dans les films minces trempés sans et sous irradiation LED de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB et /CHAB, et de PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB en solution dans le THF (10 mg/ml en copolymère), en fonction de la vitesse de retrait.

Vitesse de retrait (mm/min)	0,5	1,0	2,0	4,0	7,0	10	20	40	80
PS-P4VP(24k-9,5k) pur	n	n	n	n	n	n	n/s*	n/s*	n/s*
PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB _{0,25}	n	n/s	s	s	s	s	s	s	n/s
LED PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB _{0,25}	s	s	s	s	s	s	s	s	n/s
PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB _{0,25}	n	n	n	n/s	s	s	s	n/s	n/s
LED PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB _{0,25}	n/s*	n/s*	n/s*	n/s	s	s	s	n/s	n/s
PS-P4VP(36,5k-16k) pur	n	n	n	n	n	n	n	n	n
PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB _{0,25}	n	n	n/s	s	s	s	s	n/s	n/s
LED PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB _{0,25}	n/s	n/s	n/s	s	s	s	s	n/s	n/s

n = nodules, s = stries, s = stries courtes*

Les conditions de retrait menant à un changement morphologique des films minces trempés sous illumination à 365 nm seront maintenant décrites. La Figure 3.25 révèle l'apparition de stries dans les films minces sous irradiation de CHAB à 0,5, 1 et 2 mm/min, alors que les films minces sans irradiation ne présentent que des nodules à ces mêmes vitesses de retrait (avec une légère présence de stries courtes à 2 mm/min). Ces cylindres sont toutefois courts, minoritaires et leur présence n'est pas régulière sur toute la surface des films minces irradiés, contrairement aux films de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB où les cylindres formés étaient localisés sur toute la surface des films minces à 0,5 et 1 mm/min (Figure 3.14). L'augmentation du RI à ces vitesses de retrait est à l'origine de l'apparition de ces cylindres courts, la phase P4VP/CHAB gagnant en volume par rapport à la phase PS. Cependant, ce gain de fraction volumique n'est pas aussi efficace par rapport au complexe de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB sous illumination. La masse molaire plus faible du CHAB par rapport au BHAB et le moment dipolaire du CHAB trans plus élevé par rapport à celui du BHAB trans, tel que discuté plus haut, sont les facteurs pouvant expliquer ces plus faibles différences de

morphologies par rapport aux films sans irradiation. Le temps de demi-vie beaucoup moins important du CHAB (2 min) par rapport au BHAB (69 min), malgré un pourcentage d'isomères cis équivalent à l'état photo-stationnaire (Tableau 3.5), pourrait aussi contribuer à l'effet plus modeste de l'irradiation. Une fraction importante d'isomères cis retournent à leur conformation trans pendant la formation du film mince en trempage, diminuant ainsi le volume supplémentaire qu'apportait l'isomère cis et sa capacité à gonfler la phase P4VP. La nature et les propriétés de l'AB sélectionné sont donc primordiales dans l'efficacité du photocontrôle morphologique des films minces trempés de PS-P4VP/AB. On peut donc penser qu'un AB avec un temps de vie cis très long et une forte augmentation du moment dipolaire en conformation cis serait un meilleur choix pour optimiser l'amplitude du changement morphologique pour les films préparés sous irradiation.

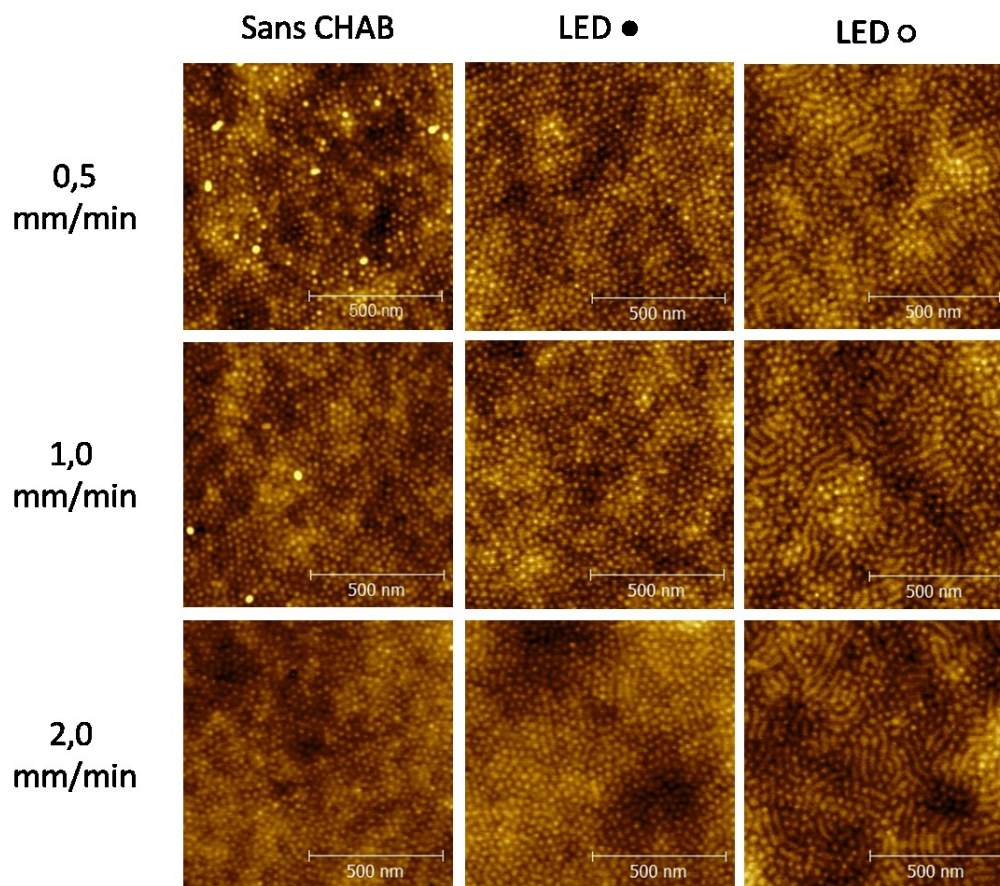


Figure 3.25. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP(24k-9,5k) pur et PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, aux vitesses de retrait indiquées.

Plusieurs différences sont également notées entre les complexes de PS-P4VP/BHAB de masses molaires différentes sans irradiation. D'une part, la série d'images AFM du PS-P4VP(36,5k-16k) pur dans le THF (Figure A16) montre des nodules à toutes les vitesses de retrait, ce qui n'était pas le cas pour le copolymère PS-P4VP(24k-9,5k) pur dans le THF (Figure A7) où de petites stries apparaissaient au milieu des nodules de 20 à 80 mm/min. Le pourcentage en masse de P4VP du copolymère PS-P4VP(36,5k-16k) (30,5%) est supérieur à celui du PS-P4VP(24k-9,5k) (28,4%), ce qui devrait en théorie favoriser le phénomène inverse, à savoir un passage à une morphologie cylindrique plus rapide. La présence de

micelles dans la première solution explique toutefois cette différence, puisque la morphologie sphérique est davantage maintenue (figée cinétiquement lors de l'évaporation du solvant) par la baisse de mobilité apportée par les micelles de P4VP. Au contraire, dans la solution sans micelles de PS-P4VP(24k-9,5k), les chaînes de CPB ont suffisamment de mobilité pour dépasser la morphologie en solution lors de la déposition du film mince sur le substrat.⁸⁹

La principale différence pour les films minces sans irradiation avec BHAB entre les deux CPB de masses molaires distinctes est le déplacement de la zone de transition sphères/cylindres. Cette zone se retrouve en effet à 2 mm/min pour le complexe de PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB (Figure A17 et Tableau 3.6), au lieu de 1 mm/min pour PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB (Figure A8 et Tableau 3.6). Les mesures du RI (Figure 3.24) n'ayant montré aucune différence liée à la taille des deux copolymères et l'AB sélectionné étant identique, il ne peut pas s'agir d'une différence liée à la force des liaisons supramoléculaires. La présence de micelles, soutenue par DLS et rendue possible par un bloc P4VP plus imposant en masse, est donc encore une fois le facteur pouvant expliquer ce déplacement de la zone de transition. La rigidité des micelles de P4VP/BHAB est suffisante pour figer la morphologie (sphérique) en solution lors du dépôt du film mince sur le substrat de silicium à 1 mm/min et il faut plus de BHAB dans les films minces de PS-P4VP(36,5k-16k) pour permettre l'apparition de cylindres à 2 mm/min. Il faut en effet un RI de 0,11 au lieu de 0,07 (pour PS-P4VP(24k-9,5k)) à 1 mm/min pour que la zone de transition sphères/cylindres se manifeste. Les surfaces préparées entre 4 et 80 mm/min sont pratiquement identiques pour les deux PS-P4VP/BHAB avec l'apparition de cylindres horizontaux dans les films les plus minces puis l'arrivée d'une combinaison de cylindres perpendiculaires et parallèles au substrat à 80 mm/min (dès 40 mm/min pour le PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB).

La Figure 3.26 illustre des changements morphologiques sous illumination pour le complexe PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB à 0,5 et 1 mm/min, les mêmes vitesses pour lesquelles la conversion de nodules (sans illumination) à stries (avec illumination) avait été observée à la Figure 3.14 pour PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB. Les films minces sous irradiation montrent un mélange de nodules et de stries, indiquant une zone de transition entre les morphologies sphérique et cylindrique, alors que les échantillons sans irradiation aux mêmes vitesses de retrait ne présentent que des nodules à la surface des films.

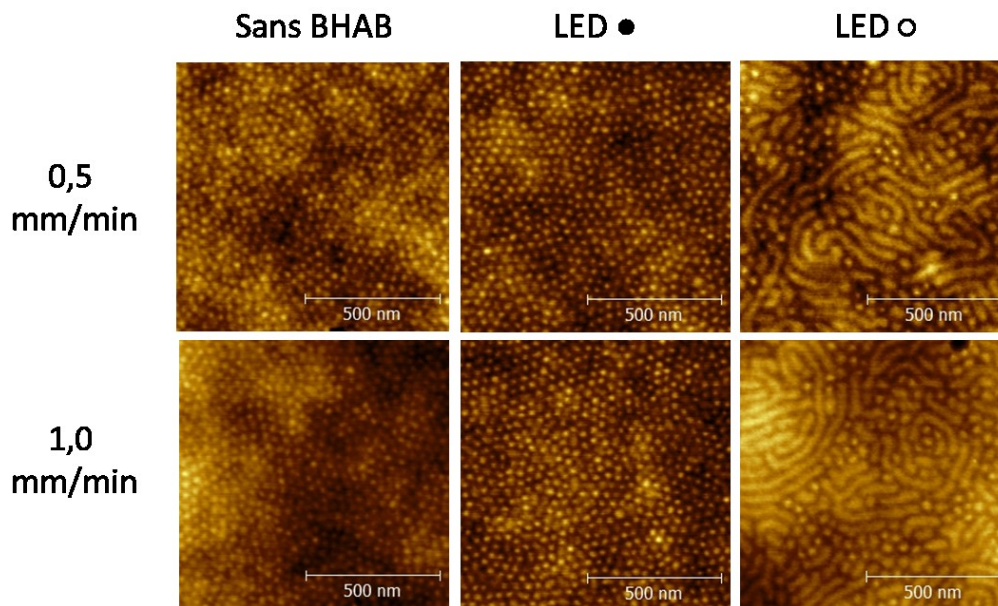


Figure 3.26. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP(36,5k-16k) pur et PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, aux vitesses de retrait indiquées.

Un passage de la morphologie sphérique à sphérique/cylindrique a donc lieu à deux différentes vitesses de retrait dans ce système. Étrangement, aucune différence n'est remarquée entre les films avec et sans irradiation à 2 mm/min, où une transition sphères/cylindres à cylindres aurait été attendue (Tableau 3.6, Figures A17 et A18). L'apparition de cylindres pour les surfaces illuminées est premièrement rendue possible par une quantité de BHAB plus importante retenue dans les films par rapport aux films sans illumination (Figure 3.24), ainsi que par l'isomérisation en cis de la majorité du BHAB en solution et à l'interface de dépôt, permettant la création d'un excès de volume dans la phase P4VP/BHAB. Le photocontrôle morphologique est toutefois plus efficace avec le PS-P4VP(24k-9,5k) qu'avec le PS-P4VP(36,5k-16k), le premier donnant lieu à des transitions plus complètes. Les principales différences pourraient provenir du fait que la frontière entre morphologies sphérique et cylindrique est plus éloignée pour le complexe PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB que pour le complexe PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB pour des retraits à 0,5 et 1

mm/min. En effet, les cylindres horizontaux recouvrent la surface des échantillons sous irradiation du complexe PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB à partir de 4 mm/min, soit pour un RI du BHAB de 0,18. Les RI de BHAB des films sous irradiation à 0,5 et 1 mm/min ne dépassent jamais ce seuil de 0,18, atteignant en moyenne un ratio molaire BHAB/VP de 0,13 et 0,15 respectivement. Malgré le volume d'occupation supplémentaire apporté par les isomères BHAB-cis, ceux-ci ne permettent pas d'accroître suffisamment la fraction volumique de la phase P4VP/BHAB pour atteindre entièrement la phase cylindrique. La même analyse pour le PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB révèle que le RI nécessaire pour accéder à une morphologie totalement cylindrique sous irradiation est d'environ 0,11, ce qui est atteint à la vitesse de retrait de 2 mm/min (Figures 3.24 et A8). Cette valeur de RI est atteinte et même dépassée par les films sous irradiation à 0,5 et 1 mm/min, contenant respectivement un ratio molaire BHAB/VP de 0,11 et 0,16, accédant ainsi à une morphologie cylindrique complète ou quasi-complète (une petite fraction de nodules étant toujours visible). Les micelles en solution du complexe PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB sont donc indirectement impliquées, puisque ce sont elles qui maintiennent la morphologie sphérique à 1 mm/min et donc déplacent la frontière morphologique sphères/cylindres plus loin à 2 mm/min et qui nécessitent la présence d'une plus grande quantité de BHAB pour donner lieu à la transition morphologique. Il faut donc être raisonnablement proche de la zone de transition ciblée dans les films sans irradiation afin que le photocontrôle morphologique soit complet dans les films illuminés.

Chapitre IV : Conclusion et perspectives

4.1 Conclusion

Les objectifs principaux de ce mémoire étaient de pouvoir contrôler de façon supramoléculaire ainsi que par photocontrôle la morphologie aux surfaces de films minces trempés de PS-P4VP complexés, dans une première partie, à des petites molécules dérivées du naphthalène (NCOOH et NOH), puis, dans une deuxième partie, à des azobenzènes photosensibles (BHAB et CHAB). Plusieurs paramètres pouvant influencer l'auto-assemblage du PS-P4VP et donc la morphologie finale des films ont été étudiés, tels que la nature du solvant, la force des liaisons hydrogène, la vitesse de retrait, la présence de micelles en solution, le temps de demi-vie de l'azobenzène, le changement de moment dipolaire lors de la photo-isomérisation de l'azobenzène ainsi que la masse molaire du copolymère à blocs.

Il a premièrement été montré que l'évolution de la morphologie des films minces trempés de PS-P4VP avec la vitesse de retrait peut être contrôlée de façon supramoléculaire en ajoutant une PM capable de former des ponts H avec le bloc P4VP. La force de cette liaison supramoléculaire ainsi que les caractéristiques du solvant utilisé, tels que la sélectivité à l'un des blocs du copolymère, la possibilité de former des ponts H compétitifs avec la PM, ainsi que la pression de vapeur saturante sont des paramètres pouvant grandement influencer l'épaisseur et la composition des films minces ainsi que la micellisation ou non des solutions initiales. Tous ces éléments, qui affectent directement ou indirectement la morphologie observée, ont permis d'obtenir des films minces trempés de copolymère à blocs PS-P4VP présentant une variété de morphologies (sphérique/cylindrique/lamellaire) sur une importante échelle d'épaisseurs de 13 à 300 nm, avec et sans des molécules dérivées de naphthalène (NCOOH et NOH) ou d'azobenzène (BHAB et CHAB). Il est ainsi possible d'obtenir quasiment tous les couples morphologie/épaisseur de notre choix dans cette gamme d'épaisseur à partir d'un seul copolymère à bloc.

Plus spécifiquement, en utilisant un solvant sélectif au bloc de PS (THF, p-dioxane, toluène), le PS-P4VP utilisé (comportant autour de 30% de P4VP en masse), dont la morphologie en masse à l'équilibre thermodynamique est proche de la frontière

morphologique cylindres/lamelles, voit sa morphologie en solution devenir sphérique par la formation de micelles. Le degré d'incompatibilité entre le solvant et le bloc P4VP dicte la rigidité et la taille des micelles formées. Un solvant très sélectif au PS (toluène, p-dioxane) génère des micelles très rigides avec peu de mobilité pour les chaînes de P4VP(/PM) et la morphologie en solution reste figée en film mince, même avec une importante quantité de PM présente dans la phase P4VP. Un solvant sélectif au PS mais qui gonfle partiellement le bloc P4VP (THF) génère des micelles plus souples avec davantage de mobilité. Le système peut alors évoluer plus loin vers l'état thermodynamiquement plus stable (en masse) dans les films minces, dépendant aussi de la quantité de PM retenue. Un solvant non-sélectif (chloroforme) permet d'obtenir une solution non-micellaire, dans laquelle les chaînes de PS-P4VP sont dans un état désordonné. Le système traverse la frontière désordre-ordre lorsqu'il est suffisamment concentré lors de l'évaporation du solvant en trempage. La morphologie obtenue en film mince est alors proche de celle en masse.

Sans PM ajoutée, la morphologie en solution reste figée dans les films minces trempés à (presque) toutes les vitesses de retrait. Avec PM, dans le cas d'un solvant compétiteur à la formation de ponts H (THF, p-dioxane), la PM est principalement en interaction avec le solvant en solution. Une faible quantité de PM est donc retenue dans les films minces à faibles vitesses de retrait dans le régime capillaire (indépendamment de la force des ponts H PM-P4VP). Plus la force des liaisons hydrogène PM-P4VP est grande, plus la fraction volumique de la phase P4VP augmente dans les films préparés à plus grande vitesse, en particulier dans le régime de drainage, permettant à la morphologie d'évoluer plus rapidement dans les films minces. Dans le cas d'un solvant non-compétiteur (toluène, chloroforme), la PM est principalement en interaction avec le bloc P4VP en solution et une quantité plus importante (qu'avec un solvant compétiteur) de PM est alors retenue dans les films minces dans le régime capillaire. Cette quantité dépend de la force des ponts H PM-P4VP puisque plus cette interaction est forte, moins efficace est le lessivage de la PM en fonction de la vitesse de retrait.

Un photocontrôle morphologique, sous certaines conditions, est de plus possible en utilisant des azobenzènes fonctionnalisés comme PM, du fait de leur photo-isomérisation trans-cis sous illumination. Plusieurs transitions de morphologies sphérique ou

sphérique/cylindrique à cylindrique ont pu être opérés sous irradiation continue à 365 nm durant le trempage dans le régime capillaire pour des films minces photosensibles. La nature du solvant, le temps de demi-vie de l'AB, le changement du moment dipolaire lors de la photo-isomérisation de l'azobenzène ainsi que la masse molaire du PS-P4VP utilisé se sont révélés être des facteurs importants puisqu'ils influencent directement ou indirectement l'augmentation ou non de l'épaisseur des films minces illuminés, l'augmentation relative du ratio d'incorporation de l'AB dans les films minces, l'amélioration de l'affinité entre la forme azobenzène cis et le bloc P4VP, et la vitesse de retrait à laquelle se trouve la zone de transition sphères/cylindres. Tous ces paramètres influencent l'efficacité du photocontrôle morphologique des films minces en fonction de la vitesse de retrait.

Il a aussi été mis en évidence que l'irradiation après trempage est inefficace tandis que l'illumination avant trempage est moins efficace que l'irradiation continue pendant le trempage puisque les transitions morphologiques observées ne sont alors pas aussi complètes. Plus le temps de demi-vie de l'azobenzène utilisé est long, et plus le photocontrôle morphologique d'un film mince issu d'une solution pré-irradiée sera efficace. L'utilisation d'un solvant avec une pression de vapeur saturante relativement élevée, comme le THF ou le chloroforme, permet d'obtenir des films deux fois plus épais sous irradiation pendant le trempage dans le régime capillaire. Au contraire, l'épaisseur des films issus d'une solution préparée à partir d'un solvant possédant une pression de vapeur saturante faible, tel que le toluène, n'est pas ou peu affectée par l'illumination de la source LED. L'absorption de la lumière par l'azobenzène ne joue pas un rôle important dans ce phénomène, qui semble donc pouvoir s'appliquer de manière générale au trempage des polymères. L'utilisation d'un solvant pouvant établir des interactions spécifiques avec l'azobenzène peut stabiliser l'isomère cis en solution et donc augmenter son temps de demi-vie, mais ne modifie pas le pourcentage d'isomères cis à l'état photo-stationnaire, que ce soit en solution ou en film mince. Un azobenzène possédant un temps de demi-vie trop court et une diminution de moment dipolaire lors de sa photo-isomérisation (de trans à cis) n'a que peu d'impact sur la morphologie des films de PS-P4VP sous irradiation, par rapport à un azobenzène possédant un temps de demi-vie plus long et une augmentation de moment dipolaire lors de sa photo-isomérisation (de trans à cis).

L'utilisation d'un PS-P4VP de masse molaire et de pourcentage en masse de P4VP supérieurs donne des films plus épais dans le régime de drainage sans et sous irradiation mais n'influence pas la quantité d'azobenzène retenue les films. La transition de morphologie sphérique à cylindrique est rendue plus difficile par le déplacement de la zone de transition à de plus grandes vitesses de retrait due à la formation de micelles en solution. Il faut alors une plus grande quantité d'azobenzène incorporée dans les films minces pour qu'une transition de sphères à cylindres complète se produise.

4.2 Perspectives

Plusieurs caractérisations supplémentaires pourraient être mises au point afin de mieux comprendre les phénomènes associés aux changements morphologiques sous illumination. Utiliser un substrat qui n'absorbe pas le faisceau lumineux serait avantageux afin d'éliminer l'accélération d'évaporation du THF par la lampe LED. Cependant les interactions CPB/substrat seront modifiées, ayant pour conséquence potentielle d'influencer la morphologie finale.²² De telles expériences permettraient d'isoler l'effet de la lumière sur le ratio d'incorporation et la morphologie des films de son effet sur l'épaisseur des films.

Des expériences de microscopie électronique en transmission pourraient confirmer si les nodules présents dans les films minces de PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB illuminés à 0,5 et 1 mm/min sont bien représentatifs d'une morphologie sphérique et non d'une morphologie cylindrique verticale. Ceci confirmerait l'hypothèse qu'il faut être relativement proche de la zone de transition morphologique pour que le photocontrôle par illumination soit complet et que l'irradiation par LED n'induit pas l'orientation des nanodomains.

Par la suite, des mesures de diffusion statique de la lumière pour les solutions de PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB_{0,25} et de PS-P4VP(36,5k-16k) pur dans le THF pourraient compléter les données de DLS et de RMN déjà acquises pour ces systèmes, afin de mieux caractériser la rigidité et l'auto-assemblage des micelles en solution en obtenant le rayon de giration (R_g) et, de là, le rapport R_g/R_h . Par le même raisonnement, il serait très intéressant d'acquérir des données DLS/RMN et SLS (si possible) pour les solutions photosensibles sous illumination in situ à 365 nm, ce qui permettrait de mieux visualiser l'impact de l'irradiation sur la taille et la

mobilité des micelles de P4VP/AB. Ces expériences, de même que des mesures de spectroscopies UV-visible et infrarouge sous irradiation in situ, permettraient de déterminer l'effet de l'illumination sur la présence et la force des ponts H entre l'azobenzène et le bloc P4VP en solution et ainsi de mieux comprendre le mécanisme du photocontrôle morphologique lors du trempage.

Finalement, des analyses calorimétriques différentielles à balayage (DSC) permettraient de valider si une fraction significativement différente de BHAB et de CHAB diffuse dans la phase PS. La baisse de la température de transition vitreuse dans des mélanges de PS/BHAB et PS/CHAB permettraient de déterminer si l'un des azobenzènes est plus miscible dans la phase PS que l'autre, et donc de savoir lequel gonfle le plus efficacement la phase P4VP pour une même quantité. Une telle analyse viendrait appuyer les différences morphologiques observées pour ces deux systèmes.

Le changement de groupements fonctionnels sur l'azobenzène utilisé pourrait être un choix intéressant d'études additionnelles sur le sujet. L'utilisation d'un groupement acide carboxylique à la place d'un groupement hydroxyle pourrait mettre en évidence l'importance de la force des ponts H AB-P4VP dans l'augmentation du ratio d'incorporation AB/VP observée avec les solutions de THF. Ce groupement ne devrait pas influencer dramatiquement le temps de demi-vie de l'azobenzène choisi afin de ne pas fausser la comparaison entre -OH et -COOH. L'emploi d'une deuxième fonction sur l'azobenzène pouvant réaliser des liaisons supramoléculaires avec le bloc P4VP est également une alternative d'intérêt. Des travaux préliminaires utilisant un azobenzène possédant deux groupements iodo aux positions para de benzènes tétrafluorés et formant un complexe supramoléculairement réticulé avec le PS-P4VP dans le THF ont déjà démontré un photocontrôle possible dans le régime capillaire sous illumination pendant le trempage. De plus, l'interaction n'est, dans ce cas-ci, plus une liaison hydrogène mais une liaison halogène. Une comparaison intéressante entre des complexes réticulés de PS-P4VP par ponts H et par liaisons halogène pourrait alors se faire.

La présence de micelles très rigides ainsi que la présence de ponts H stables entre le BHAB et le bloc P4VP dans le toluène sont soupçonnés d'être à l'origine de la non-augmentation du ratio d'incorporation dans les films minces irradiés dans ce solvant. Il serait alors judicieux de pouvoir approfondir cette observation avec un PS-P4VP qui formerait des

micelles suffisamment rigides (plus que le 36,5k-16k) dans le THF. Une possibilité serait d'utiliser un solvant sélectif au PS pouvant former des micelles rigides (plus que dans le THF) mais également compétiteur à la formation de ponts H avec la PM, tel que le p-dioxane. Une autre possibilité serait de travailler avec des mélanges de solvants THF/toluène qui, d'une part, représenteraient des intermédiaires entre les films minces issus de THF et de toluène à des fins de comparaison et, d'autre part, pourraient déplacer « à volonté » la zone de transition morphologique de sphérique à cylindrique vers le régime de drainage. Un photocontrôle morphologique à hautes vitesses pourrait donc être confirmé avec ce système.

Il est aussi possible d'envisager d'autres stimuli externes lors de la préparation de films minces de CPB par trempage, tel que l'application d'un champ magnétique, en utilisant, par exemple, des matériaux magnétostrictifs, capables de se déformer sous l'effet d'un champ magnétique¹⁰⁵ et idéalement pouvant interagir de façon spécifique avec l'un des blocs. La déformation pour ce genre de matériaux est directement proportionnelle au carré de la puissance du champ magnétique appliqué.¹⁰⁵ Il serait alors intéressant de pouvoir étudier l'effet de ces déformations sur l'auto-assemblage des CPB en films minces.

Le contrôle morphologique des films de CPB est utile dans une vaste gamme d'applications nanotechnologiques, telles que présentées dans l'introduction. L'élimination d'un bloc ou plus d'un CPB est un moyen souvent utilisé pour la fabrication de films nanoporeux. Il est possible, avec nos échantillons de PS-P4VP/PM, d'éliminer la PM par rinçage à l'aide d'un solvant sélectif et d'obtenir des films nanoporeux sans dégrader la morphologie initiale. Ces films peuvent ensuite être utilisés comme masque pour la fabrication de piliers quantiques métalliques.^{106,107} Le PS-PVP est également un très bon choix de CPB pour la réalisation de nano-objets par dépôt de nanoparticules en interaction spécifique avec le bloc PVP. Des nanofils d'or ont, par exemple, pu être réalisés par dépôt de nanoparticules d'or sur un film trempé de PS-P2VP possédant une morphologie lamellaire verticale.¹⁰⁸

Les travaux de ce mémoire ont permis de mieux comprendre et de contrôler l'épaisseur, la morphologie et le contenu en PM des films minces trempés, ouvrant de nouvelles perspectives pour leur application en nanotechnologie.

Bibliographie

- (1) Reboul, C. “*Auto-assemblage de copolymères à blocs à haute force de ségrégation dans une configuration de film mince*“, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, **2013**.
- (2) Souharce, G. “*Génération de surfaces nanostructurées par le contrôle des interactions aux interfaces*“, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, **2012**.
- (3) Niemz, A.; Bandyopadhyay, K.; Tan, E.; Cha, K.; Baker, S. M. *Langmuir* **2006**, *22*, 11092.
- (4) Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R.-A.; Adamson, D. H. *Science* **1997**, *276*, 1401.
- (5) Park, S.; Kim, B.; Xu, J.; Hofmann, T.; Ocko, B.-M.; Russell, T. P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1278.
- (6) Kim, S. H.; Misner, M. J.; Xu, T.; Kimura, M.; Russell, T. P. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 226.
- (7) Olayo-Valles, R.; Lund, M.-S.; Leighton, C.; Hillmyer, M. A. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2729.
- (8) Tucker, P. S.; Paul, D. R. *Macromolecules*, **1988**, *21*, 2801–2807.
- (9) Fakirov, S.; Samokovliyski, O.; Stribeck, N.; Apostolov, A. A.; Denchev, Z.; Sapoundjieva, D.; Evstatiev, M.; Meyer, A.; Stamm, M. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 3314–3317.
- (10) Green, F. P.; Adolf, B. D.; Gilliom, L. R. *Macromolecules*, **1991**, *24*, 377–3382.
- (11) Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602-1617.
- (12) Bates, F. S.; Fedrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525-557.
- (13) Helfand, E. *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*, 999.
- (14) Helfand, E.; Tagami, Y. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3592-3601.
- (15) Matsen, M. W.; Schick, M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2660.
- (16) Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091-1098
- (17) Roland, S. “*Films minces supramoléculaires de copolymères de PS-P4VP réalisés par trempage*“, Thèse de Ph. D., Université de Montréal, **2012**.

- (18) Dirany, M. “*Films minces auto-organisés à base de copolymères à blocs de type PS-PLA*”, Thèse de doctorat, Université d’Orléans, **2009**.
- (19) Agut, W. “*Conception de nano-objets adaptatifs à base de polypeptides*”, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, **2008**.
- (20) Antonietti, M.; Forster, S. *Adv. Material* **2003**, *15*, 1323.
- (21) Israelachvilli, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1976**, *9*, 1525-1568.
- (22) Fasolka, M. J.; Mayes, A. M. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, *31*, 323-355.
- (23) Faustini, M.; Vayer, M.; Marmioli, B.; Hillmyer, M.; Amenitsch, H.; Sinturel, C.; Grosso, D. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5687-5694.
- (24) Grosso, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17033-17038.
- (25) Roland, S.; Gaspard, D.; Prud’homme, R. E.; Bazuin, C. G. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5463-5476.
- (26) Roland, S.; Prud’homme, R. E.; Bazuin, C. G. *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 973-976.
- (27) Roland, S.; Pellerin, C.; Bazuin, C. G.; Prud’homme, R. E. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7964-7972.
- (28) Roland, S. ; Prud’homme, R. E. ; Bazuin, C. G. *Sci. China Chem.* **2012**, *56*, 33-39.
- (29) Le Berre, M. L.; Chen, Y.; Baigl, D. *Langmuir* **2009**, *25*, 2554-2557.
- (30) Faustini, M.; Louis, B.; Albouy, P. A.; Kuemmel, M.; Grosso, D. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7637-7645.
- (31) Ikkala, O.; ten Brinke, G. *Science* **2002**, *295*, 2407-2409.
- (32) Ruokolainen, J.; ten Brinke, G.; Ikkala, O. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 777-780.
- (33) Valkama, S.; Ruotsalainen, T.; Kosonen, H.; Ruokolainen, J.; Torkkeli, M.; Serimaa, R.; ten Brinke, G.; Ikkala, O. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3986-3991.
- (34) Kosonen, H.; Valkama, S.; Ruokolainen, J.; Torkkeli, M.; Serimaa, R.; ten Brinke, G.; Ikkala, O. *Eur. Phys. J. E.* **2003**, *10*, 69-75.
- (35) Kuila, K. B.; Gowd, E. B.; Stamm, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7713–7721.
- (36) Lee, W. J.; Lee, C.; Choi, S. Y.; Kim, H. K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 442–447.
- (37) Sidorenko, A.; Tokarev, I.; Minko, S.; Stamm, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12211-12216.
- (38) Huang, W. H.; Chen, P.-Y.; Tung, S. H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1562-1569.

- (39) Laforge, A.; Gaspard, D.; Bazuin, C. G.; Prud'homme, R. E. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* **2007**, *48*, 670-671.
- (40) van Zoelen, W.; Polushkin, E.; ten Brinke, G. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8807-8814
- (41) Dirany, M. “*Films minces auto-organisés à base de copolymères à blocs de type PS-PLA*”, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, **2009**.
- (42) Guo, S.; Rzaev, J.; Bailey, T. S.; Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Hillmyer M. A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1719-1721.
- (43) Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kastle, G. A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C. T.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P. *Science* **290** **2000**, *5499*, 2126-2129.
- (44) Thurn-Albrecht, T.; Steiner, R.; DeRouchey, J.; Stafford, C. M.; Huang, E.; Bal, M.; Tuominen, M.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 787-791.
- (45) Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Science* **276** **1997**, *1401*, 1401-1404.
- (46) Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Chan, V. Z. H.; Thomas, E. L.; Lammertink, R. G. H.; Vancso, G. J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1174-1178.
- (47) Shin, D. O.; Jeong, J.-R.; Han, T. H.; Koo, C. M.; Park, H. J.; Lim, Y. T.; Kim, S. O. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7241-7247.
- (48) Bandara, D.; Burdette, S. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809-1825.
- (49) Yager, K. G.; Barrett, C. J.; Shahinpoor M.; Schneider H.-J. *Intell. Mater.* **2008**, *17*, 424-446.
- (50) Noble, A. *Annalen der Chemie und Pharmacie* **1856**, *98*, 253.
- (51) Hartley, G. S. *Nature* **1937**, *140*, 281.
- (52) Yager, K. G.; Barrett, C.-J. *J. Photochem. Photobiol, A Chem.* **2006**, *182*, 250.
- (53) Rau, H. “*Photochromism: Molecules and systems*”; Elsevier, Durr, H.; Bouas-Laurent, H., Amsterdam, NL, **1990**.
- (54) Provencher, S. “*Effet de la photo-isomérisation sur la cristallisation de copolymères polyéthersulfone-azobenzène*”, M. Sc., Université Laval, **2014**.
- (55) Deloncle, R. “*Dendrimères phosphores à motifs azobenzènes : vers des nanomatériaux photoadaptatifs*”, Thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, **2007**.
- (56) Delorme, N. “*Elaboration de surfaces à mouillabilité photo-contrôlable*”, Thèse de doctorat, Université du Maine, **2014**.

- (57) Kumar, G. S.; Neckers, D.-C. *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1915.
- (58) Burland, D.; Miller, R. D.; Walsh, C. A. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 31.
- (59) Kumar, G. S.; Neckers, D. C. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1915.
- (60) Sung, C. S. P.; Gould, I. R.; Turro, N. J. *Macromolecules* **1984**, 17, 1447.
- (61) Priimägi, A. “*Polymer-azobenzene complexes: from supramolecular concepts to efficient photoresponsive polymers*“, Ph. D. Thesis, Helsinki University of Technology, **2009**.
- (62) Singer, K. D.; Kuzyk, M. G.; Holland, W. R.; Sohn, J. E.; Lalama, S.J.; Comizzoli, R. B.; Katz, H. E.; Schilling, M. L. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53, 1800.
- (63) Stähelin, M.; Walsh, C. A.; Burland, D. M.; Miller, R. D.; Twieg R. J.; Volksen W. J. *Appl. Phys.* **1993**, 73, 8471.
- (64) Izumi, A.; Teraguchi, M.; Nomura. R.; Masuda, T. *Macromolecules* **2000**, 33, 5347-5352.
- (65) Vapaavuori, J. “*Design of efficient photoresponsive azobenzene materials through supramolecular functionalization*“, Ph. D. Thesis, Aalto University, **2013**.
- (66) Liu, X. M.; Yang, B.; Wang, Y. L.; Wang, J. Y. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 2792-2795.
- (67) Sun, W.; Zhou, S.; You, B.; Wu, L. *J. Mater. Chem. A*. **2013**, 1, 10646-10654.
- (68) Barrett, C. J.; Natanshon, A. L.; Rochon, P. L. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8836-8842.
- (69) Yu, H.; Iyoda, T.; Ikeda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11010-11011.
- (70) Banach, M. J.; Alexander, M.-D.; Caracci, S.; Vaia, R.-A. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2554.
- (71) Zettsu, N.; Ogasawara, T.; Mizoshita, N.; Nagano, S.; Seki, T. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 516.
- (72) Ikkala, O.; ten Brinke, G. *Chem. Commu.* **2004**, 2131.
- (73) Faul, C. F. J.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 673.
- (74) Valkama, S.; Lehtonen, O.; Lappalainen, K.; Kosonen, H.; Castro, P.; Repo, T.; Torkkeli, M.; Serimaa, R.; ten Brinke, G.; Leskelä M.; Ikkala O. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 556.
- (75) Gao, J.; He, Y.; Liu, F.; Zhang, X.; Wang, Z.; Wang, X. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3877.
- (76) Zettsu, N.; Ogasawara, T.; Mizoshita, N.; Nagano, S.; Seki, T. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 516.
- (77) Vapaavuori, J.; Priimagi, A.; Kaivola, M. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5260–5264.

- (78) Koskela, E. J.; Vapaavuori, J.; Hautala, J.; Priimagi, A.; Faul, F. J. C.; Kaivola, M.; Ras, H. A. R. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2363–2370.
- (79) Kulikovska, O.; Goldenberg, L.-M.; Stumpe, J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3343.
- (80) Kulikovska, O.; Goldenberg, L.-M.; Stumpe, J. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3528.
- (81) Priimagi, A.; Cavallo, G.; Forni, A.; Gorynsztejn-Leben, M.; Kaivola, M.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Shishido, A.; Pilati, T.; Resnati, G.; Terraneo, G. *Adv. Func. Mater.* **2012**, *22*, 257.
- (82) Wang, X. “*Supramolecular azo-containing polymers: photoresponsive block copolymer elastomers and homopolymers*“, *Ph.D. Thesis*, Université de Montréal, **2014**.
- (83) Del Barrio, J.; Blasco, E.; Oriol, L.; Alcala, R.; Sanchez-Somolinos, C. *J. Polym. Sci.* **2013**, *51*, 1716–1725.
- (84) Saiz, M. L.; Oyanguren, A. P.; Galante, J. A.; Zucchi, A. L. *Nanotechnology* **2014**, *25*, 065601.
- (85) Fahrenfort, J., *Spectrochim. Acta* **1961**, 698.
- (86) Goormaghtigh, E.; Raussens, V.; Ruyschaert, J. M., *Biochim. Biophys. Acta* **1999**, *1422*, 105.
- (87) Gambou, F. “*Développement d’un banc ellipsométrique hyperfréquence pour la caractérisation de matériaux anisotropes*“, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Étienne, **2007**.
- (88) Sahsah, H. “*Conception et réalisation d’un nouvel ellipsomètre automatisé, achromatique, à modulation de polarisation Faraday*“, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, Saint-Étienne, **1994**.
- (89) Roland, S.; Gamys, C. G.; Grosrenaud, J.; Boissé, S.; Pellerin, C.; Prud’homme, R. E.; Bazuin, C. G. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4823-4834.
- (90) Antonietti, M.; Heinz, S.; Schmidt, M.; Rosenauer, C., *Macromolecules* **1994**, *27*, 3276-3281.
- (91) Peng, H.; Chen, D.; Jiang, M. *Langmuir* **2003**, *19*, 10989-10992.
- (92) Förster, S.; Zisenis, M.; Wenz, E.; Antonietti, M., *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9956-9970.
- (93) Huang, W.-H.; Chen, P.-Y.; Tung, S.-H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1562-1569.

- (94) Phillip, W. A.; Hillmyer, M. A.; Cussler, E. L. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7763-7770.
- (95) Meiners, J. C.; Ritzi, A.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Mlynek, J.; Krausch, G. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **1995**, *61*, 519–524.
- (96) Karim, A.; Singh, N.; Sikka, M.; Bates, F. S.; Dozier, W. D.; Felcher, G. P. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1620–1629.
- (97) Kim, S.; Nealey, P. F.; Bates, F. S. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 11-14.
- (98) Fasolka, M. J.; Mayes, A. M. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, *31*, 323-355.
- (99) Haynes, W. M. “*CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*”; CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, **2014**.
- (100) Sinnott, R. K. “*Chemical Engineering Design: Chemical Engineering, 4th Edition*”; Elsevier, Coulson & Richardson, Oxford, UK, **2005**.
- (101) Parsegian, V. A. “*Digest of literature on Dielectrics*”; National Academy of Sciences, R. E. Barker, Jr., Washington, D.C., **1970**.
- (102) Lide, R. D. “*Handbook of chemistry and physics, 89th Edition*”; CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, **2008**.
- (103) Mercier, J.-P.; Maréchal, E. “*Chimie des polymères, 1ère Édition*”; Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, CH, **1996**.
- (104) Gupta, P.; Elkins, C.; Long, T. E.; Wilkes, G. L. *Polymer* **2005**, *46*, 4799-4810.
- (105) Olabi, A. G.; Grunwald, A. “*Design and application of magnetostrictive materials*”; Elsevier, School of Mechanical and Manufacturing Engineering, Dublin, IR, **2006**.
- (106) Böhme, M.; Kuila, B.; Schlörb, H.; Nandan, B.; Stamm, M. *Phys. Status Solidi B* **2010**, *247*, 2458–2469.
- (107) Seifarth, O.; Krenek, R.; Tokarev, I.; Burkov, Y.; Sidorenko, A.; Minko, S.; Stamm, M.; Schmeisser, D. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 6552–6556.
- (108) Minelli, C.; Hinderling, C.; Heinzelmann, H.; Pugin, R.; Liley, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 7080-7082.

Annexe

Tableau A1. Types de morphologies observées dans les films minces trempés de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB de différents degrés de complexation nominaux (BHAB/VP), en solution dans le THF (10 mg/ml en copolymère), en fonction de la vitesse de retrait.

Vitesse de retrait (mm/min)									
Ratio molaire (BHAB/VP)	0,5	1,0	2,0	4,0	7,0	10	20	40	80
0	n	n	n	n	n	n	n/s*	n/s*	n/s*
0,25	n	n/s	s	s	s	s	s	s	s
0,50	s	s	s	/	/	/	/	/	/
1,00	s	s	/	/	s*	s	/	/	/
1,25	s	/	/	s	s	/	n/s	/	/

n = nodules, s = stries, s = stries courtes, / = pas de morphologie nette apparente*

Tableau A2. Types de morphologies observées dans les films minces trempés de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB de différents degrés de complexation nominaux (BHAB/VP), en solution dans le chloroforme (10 mg/ml en copolymère), en fonction de la vitesse de retrait.

Vitesse de retrait (mm/min)	0,5	1,0	2,0	4,0	7,0	10	20	40	80
Ratio molaire (BHAB/VP)									
0	s	s	s	s	s	s	s	s	s
0,25	L	L	L	L	L	L	L	L	L
0,50	L	L	L	L	L	L	L	L	L
0,75	L	L	L	L	L	L	L	L	L
1,00	L	L	L	t	t/s*	t/s*	t/s	t	t

n = nodules, s = stries; s = stries courtes, L = lamelles horizontales, t = trous*

Tableau A3. Types de morphologies observées dans les films minces trempés de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB de différents degrés de complexation nominaux (BHAB/VP), en solution dans le toluène (10 mg/ml en copolymère), en fonction de la vitesse de retrait.

Vitesse de retrait (mm/min)	0,3	0,5	1,0	2,0	3,0	10	20	40	80
Ratio molaire (BHAB/VP)									
0	n	n	n	n	n	n	n	n	n
0,25	n	n	n	n	n	n	n	n	n
0,50	n	n	s	s	L	/	/	/	/
1,00	L	L	L	L	L	L	/	/	/

n = nodules, s = stries, L = lamelles horizontales, / = pas de morphologie nette apparente

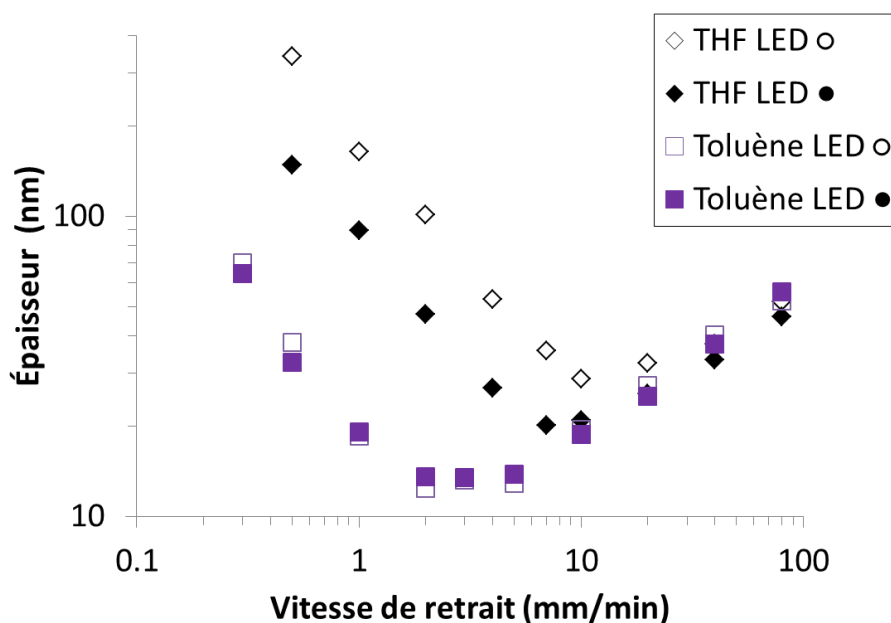


Figure A1. Épaisseur des films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP(24k-9,5k) purs dans le THF et le toluène (10 mg/ml en copolymère) avec (LED ○) et sans illumination (LED ●) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.

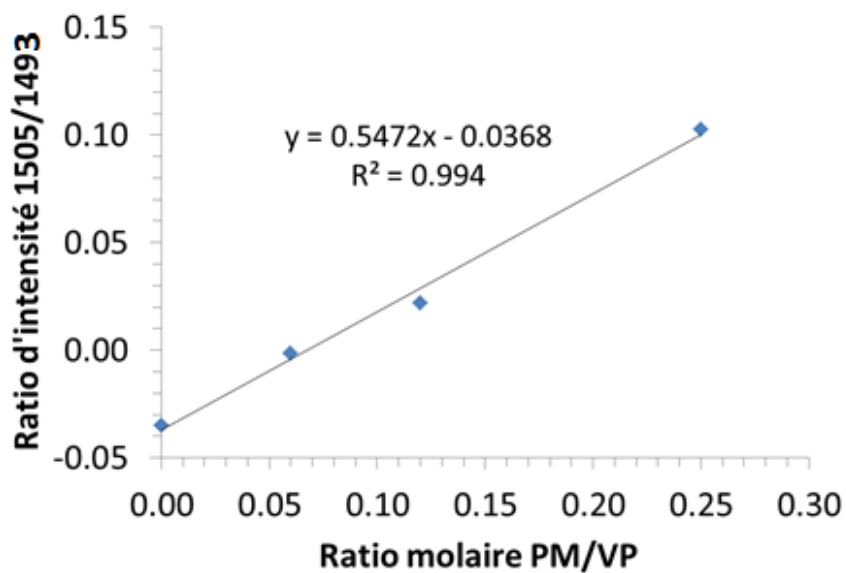


Figure A2. Droite d'étalonnage pour le système PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB obtenue par la préparation de 4 solutions étalons de ratios molaires PM/VP connus dans le chloroforme et à une concentration de 10 mg/ml en copolymère. (Spectres IR en dérivées secondes)

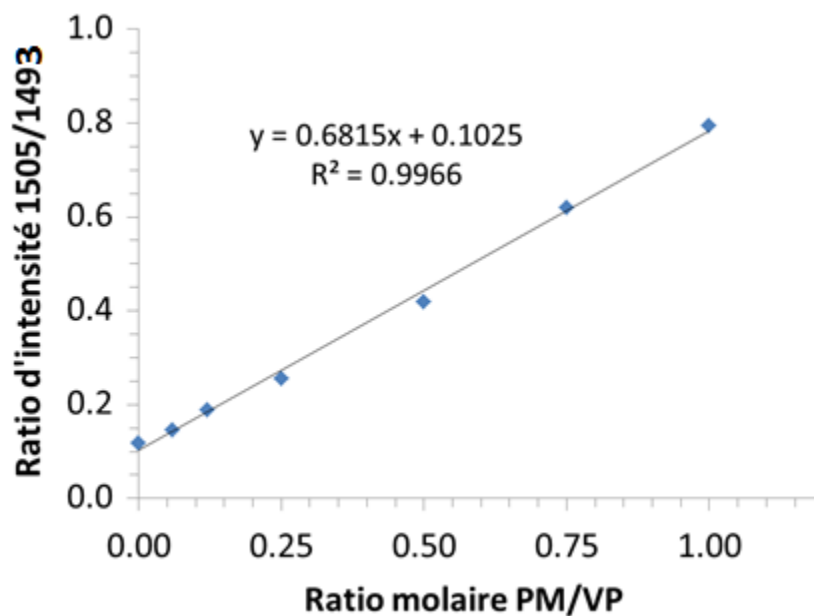


Figure A3. Droite d'étalonnage pour le système PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB obtenue par la préparation de 7 solutions étalons de ratios molaires PM/VP connus dans le chloroforme et à une concentration de 10 mg/ml en copolymère.

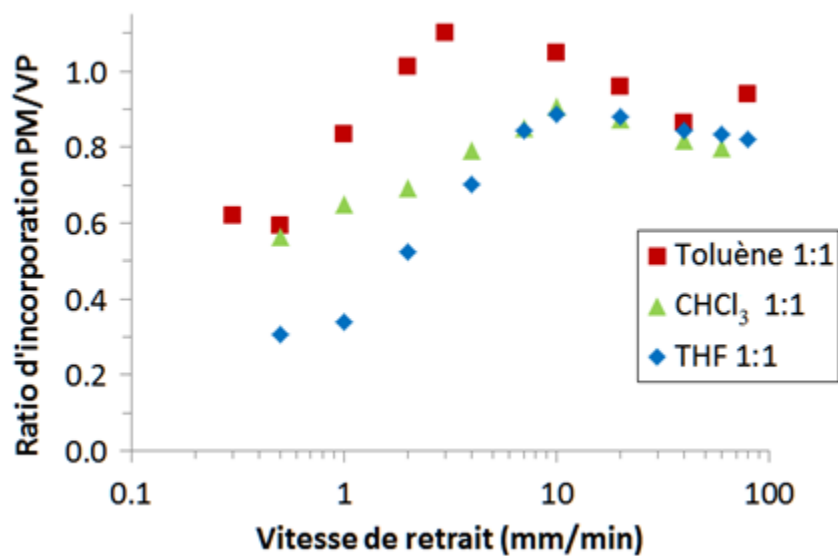


Figure A4. Évolution du ratio d'incorporation BHAB/VP dans les films minces trempés préparés à partir de solutions de PS-P4VP/BHAB équimolaires dans le toluène, le chloroforme et le THF (10 mg/ml en copolymère) sans illumination, en fonction de la vitesse de retrait.

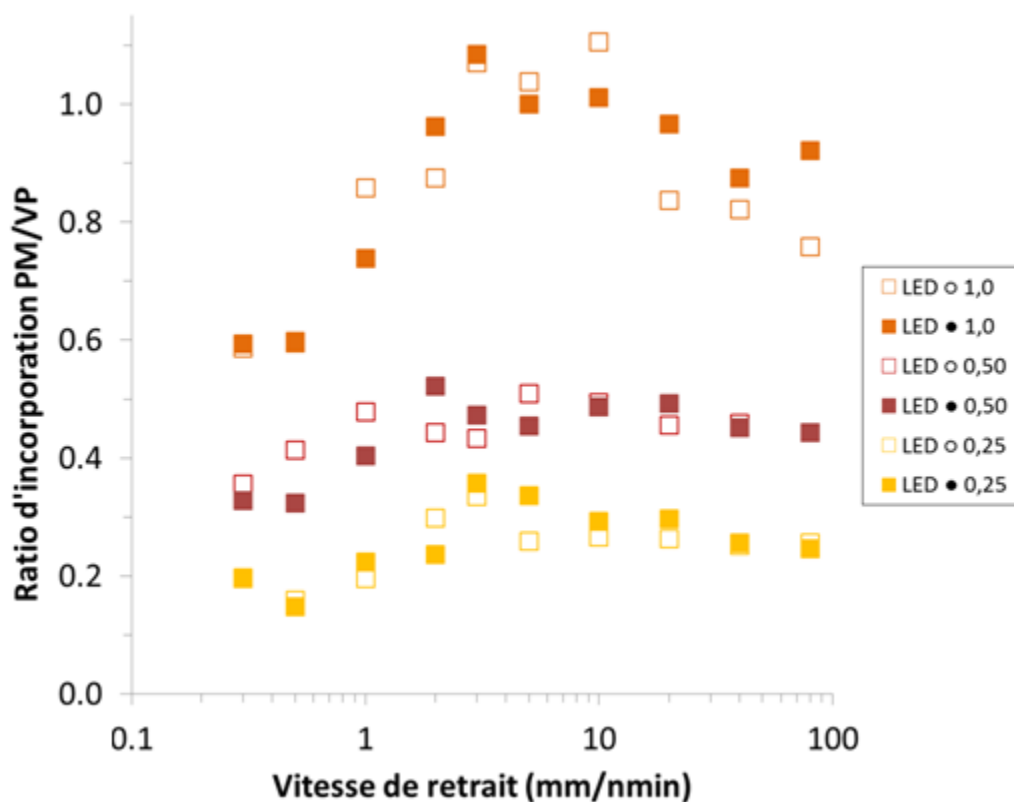


Figure A5. Évolution du ratio d'incorporation BHAB/VP dans les films minces préparés à partir de solutions de PS-P4VP/BHAB de différents degrés de complexation en solution (BHAB/VP = 1; 0,50; 0,25) dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) avec (LED \circ) et sans illumination (LED \bullet) à 365 nm, en fonction de la vitesse de retrait.

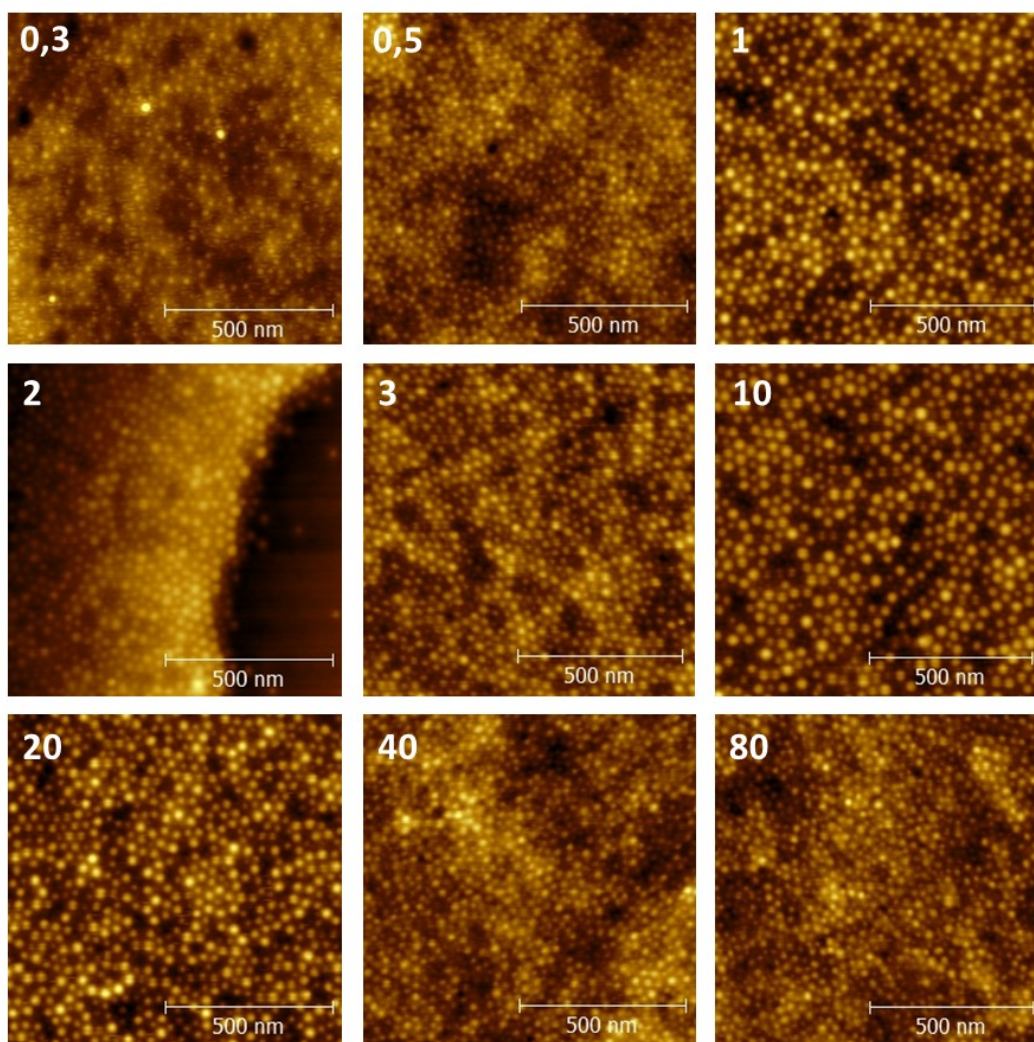


Figure A6. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k) pur dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) sans illumination. Les vitesses de retrait en mm/min sont indiquées sur chaque image.

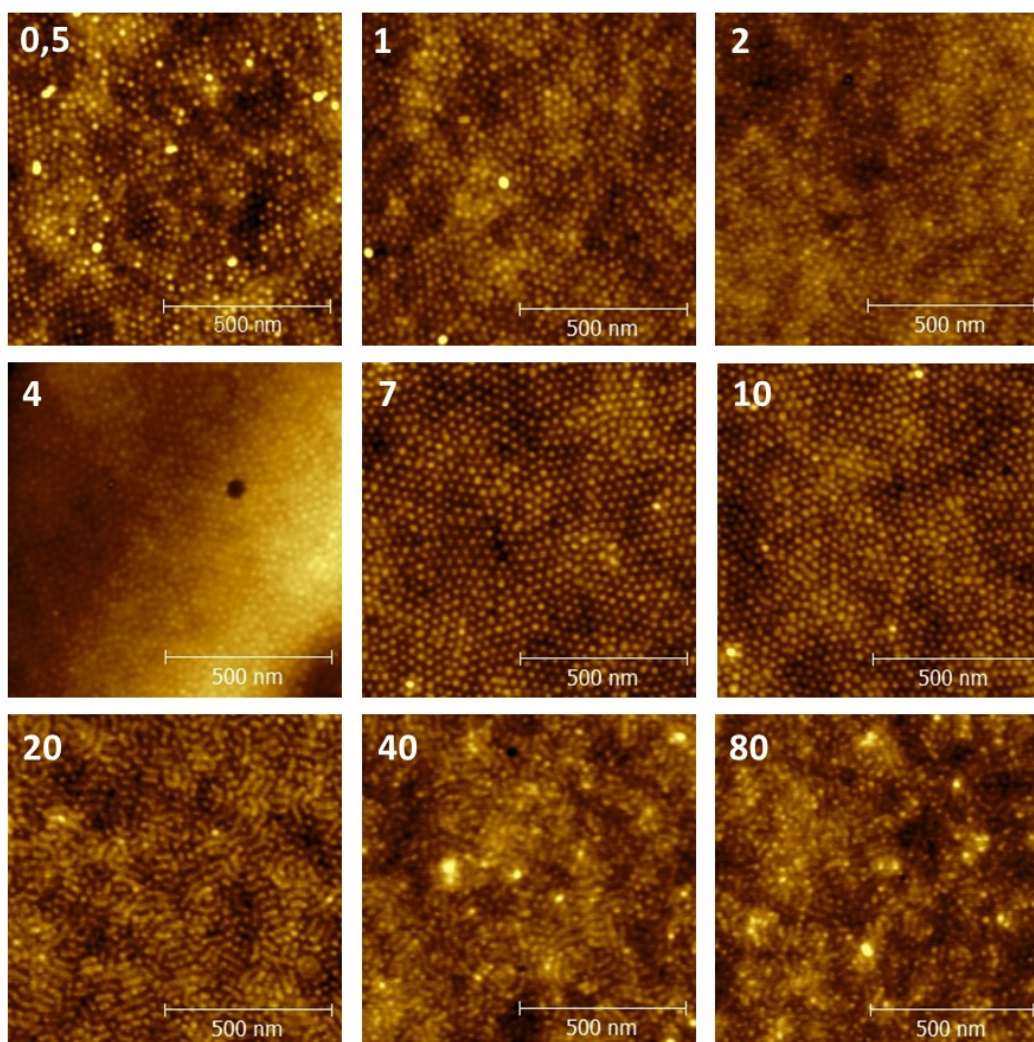


Figure A7. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k) pur dans le THF (10 mg/ml en copolymère) sans illumination. Les vitesses de retrait en mm/min sont indiquées sur chaque image.

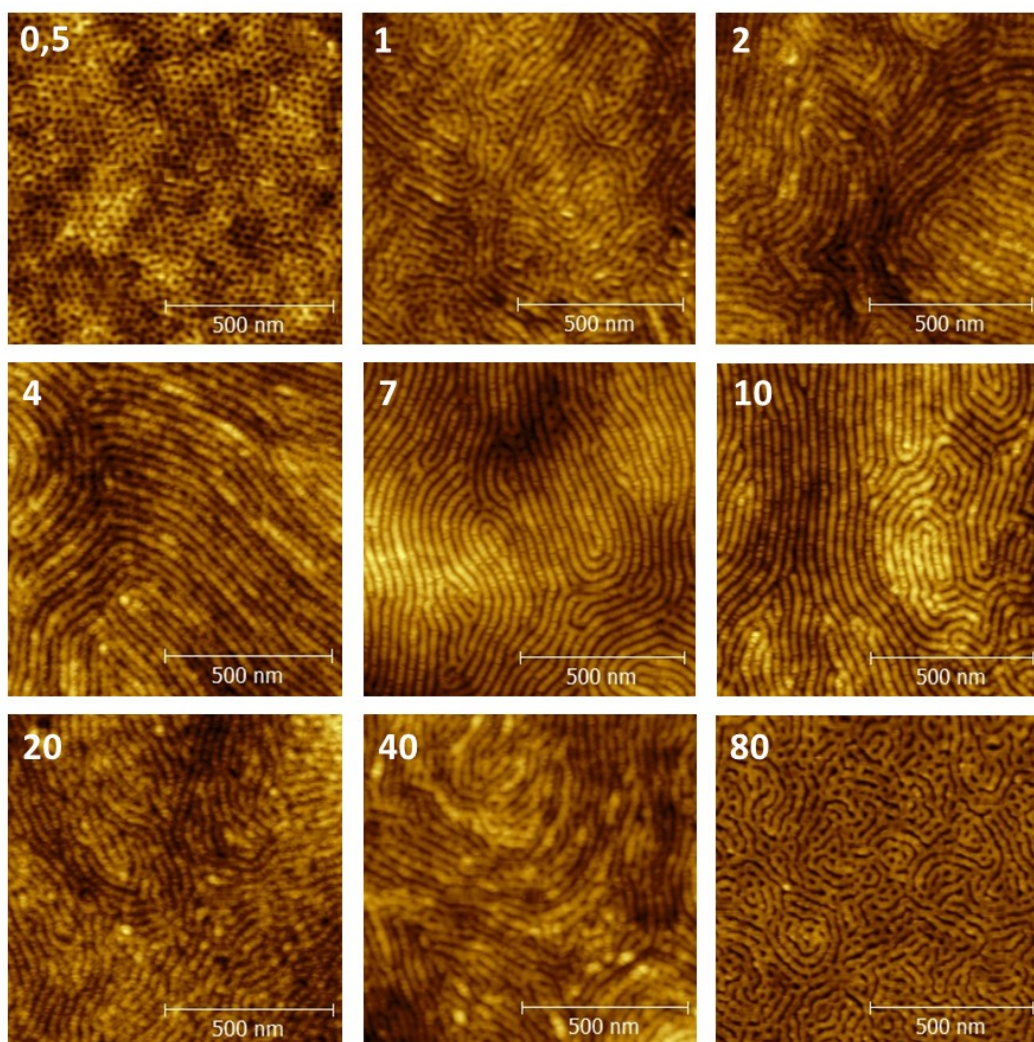


Figure A8. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) sans illumination et dont les surfaces ont préalablement été plongées dans le méthanol pendant quelques minutes. Les vitesses de retrait en mm/min sont indiquées sur chaque image.

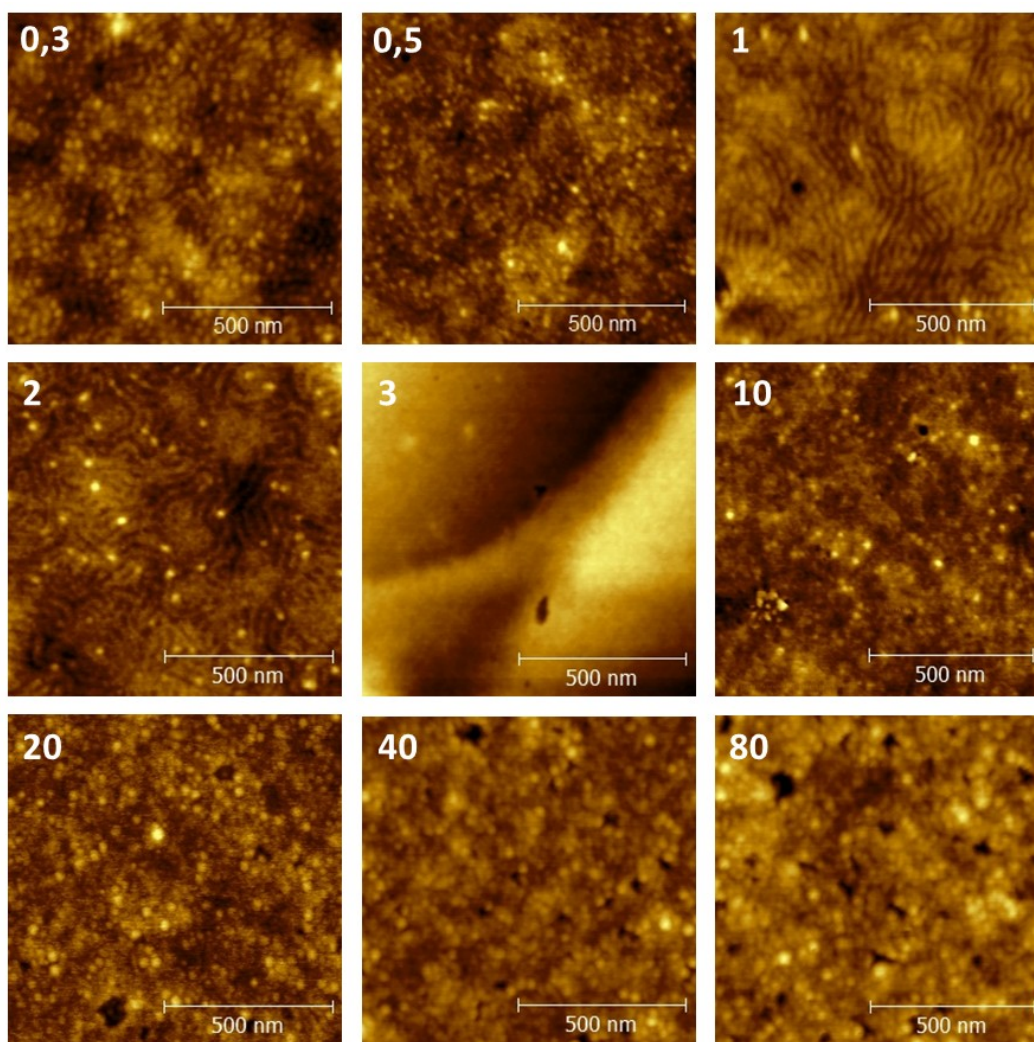


Figure A9. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB_{0,50} dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) sans illumination. Les vitesses de retrait en mm/min sont indiquées sur chaque image.

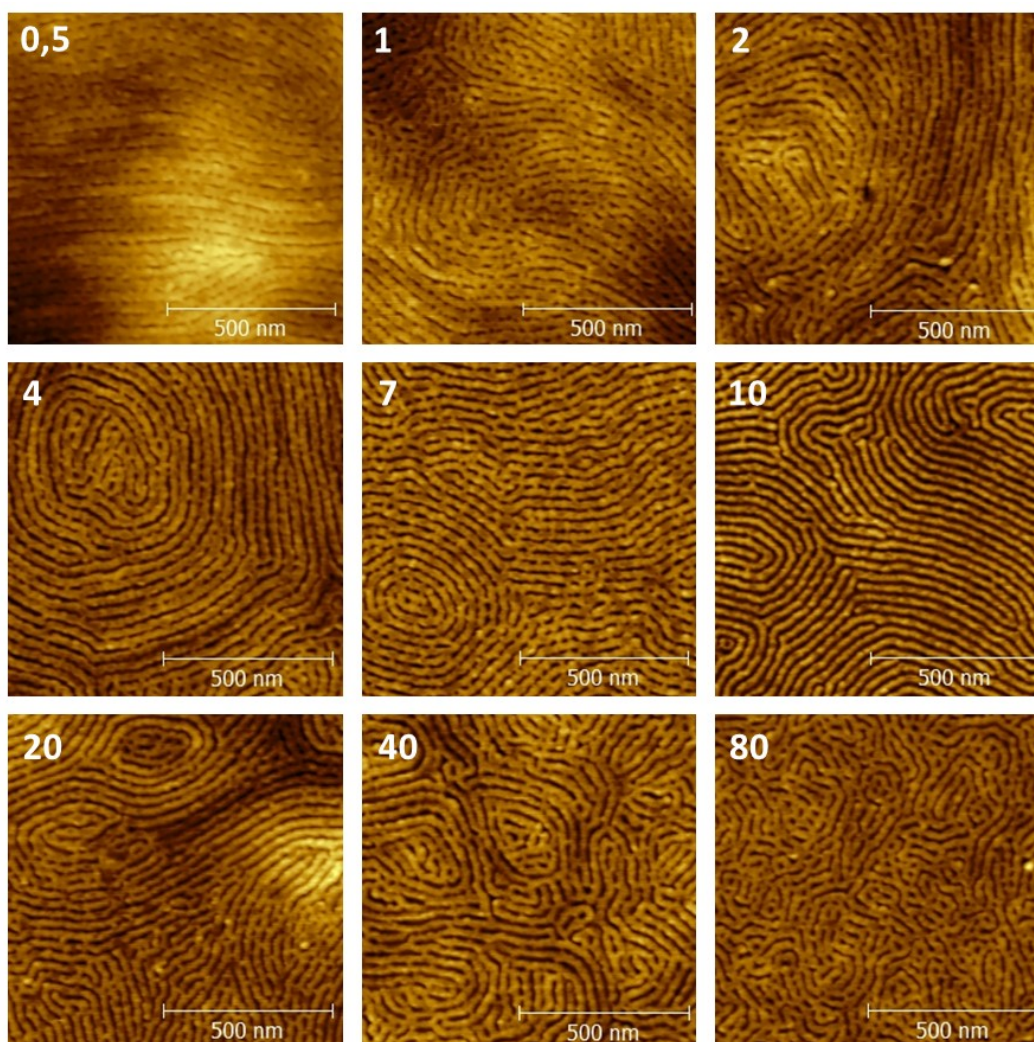


Figure A10. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec illumination à 365 nm et dont les surfaces ont préalablement été plongées dans le méthanol pendant quelques minutes. Les vitesses de retrait en mm/min sont indiquées sur chaque image.

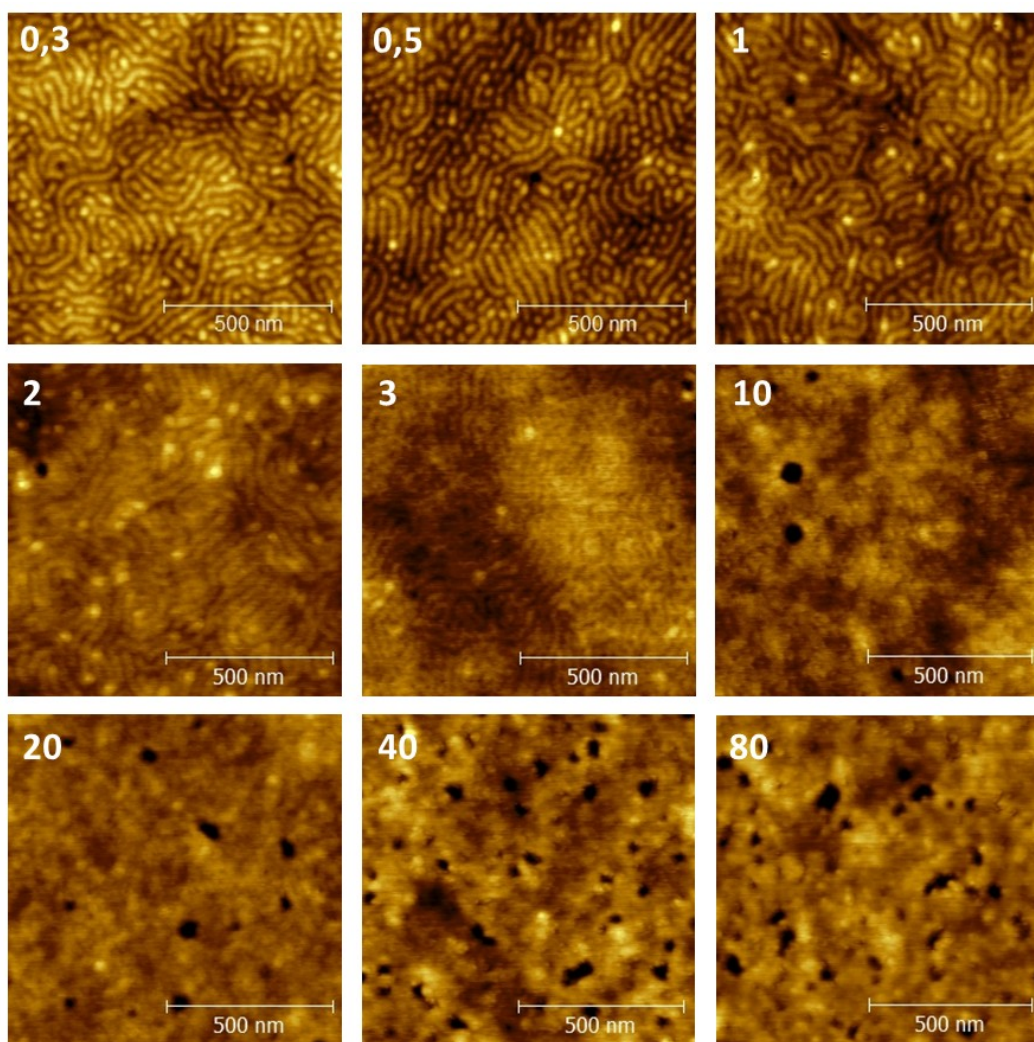


Figure A11. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/BHAB_{0,25} dans le toluène (10 mg/ml en copolymère) avec illumination à 365 nm. Les vitesses de retrait en mm/min sont indiquées sur chaque image.

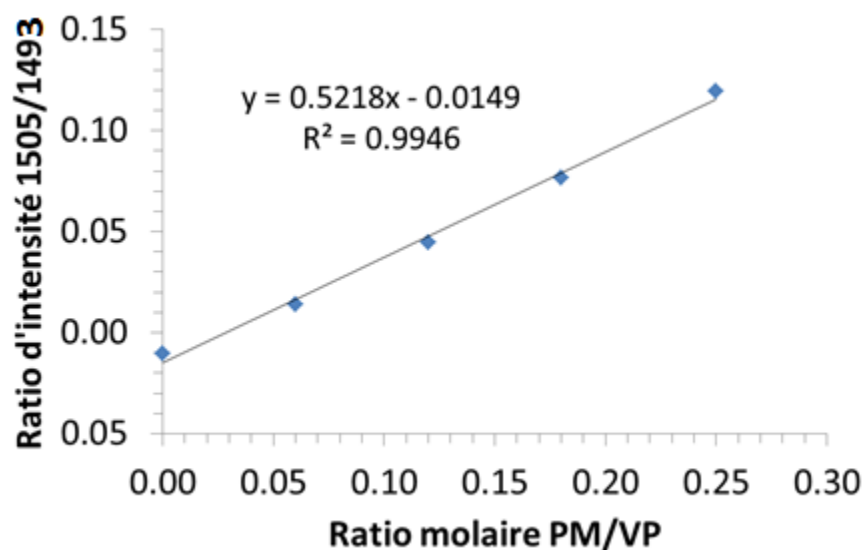


Figure A12. Droite d'étalonnage pour le système PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB obtenue par la préparation de 5 solutions étalons de ratios molaires PM/VP connus dans le chloroforme et à une concentration de 10 mg/ml en copolymère. (Spectres IR en dérivées secondes)

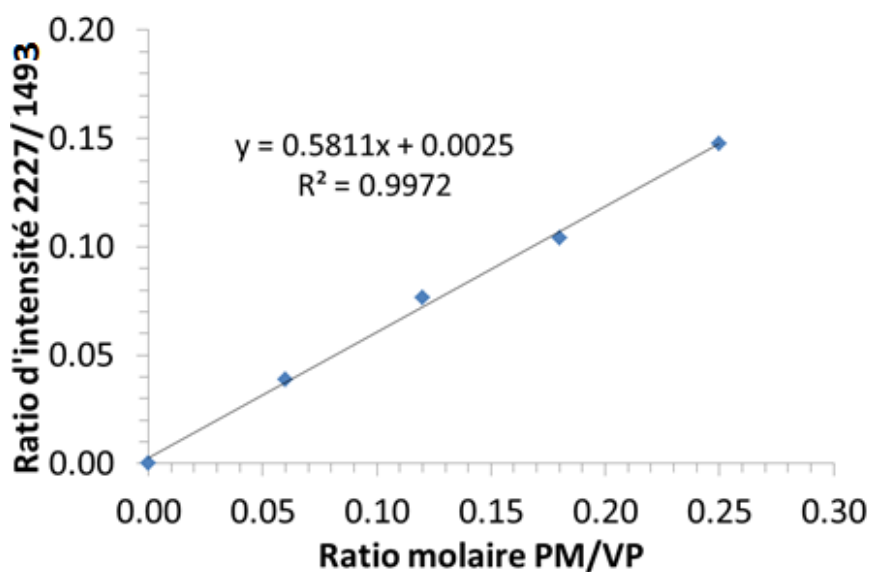


Figure A13. Droite d'étalonnage pour le système PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB obtenue par la préparation de 5 solutions étalons de ratios molaires PM/VP connus dans le chloroforme et à une concentration de 10 mg/ml en copolymère.

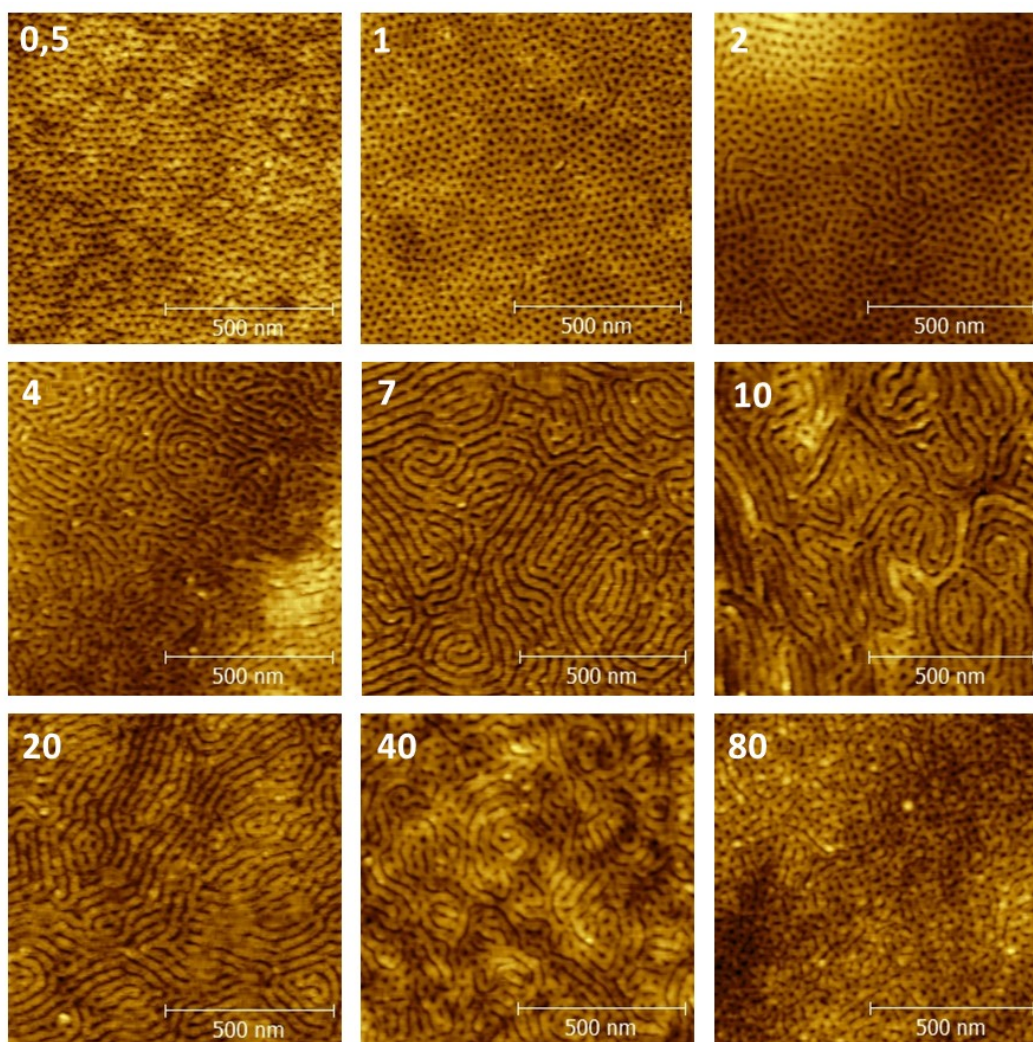


Figure A14. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) sans illumination et dont les surfaces ont préalablement été plongées dans le méthanol pendant quelques minutes. Les vitesses de retrait en mm/min sont indiquées sur chaque image.

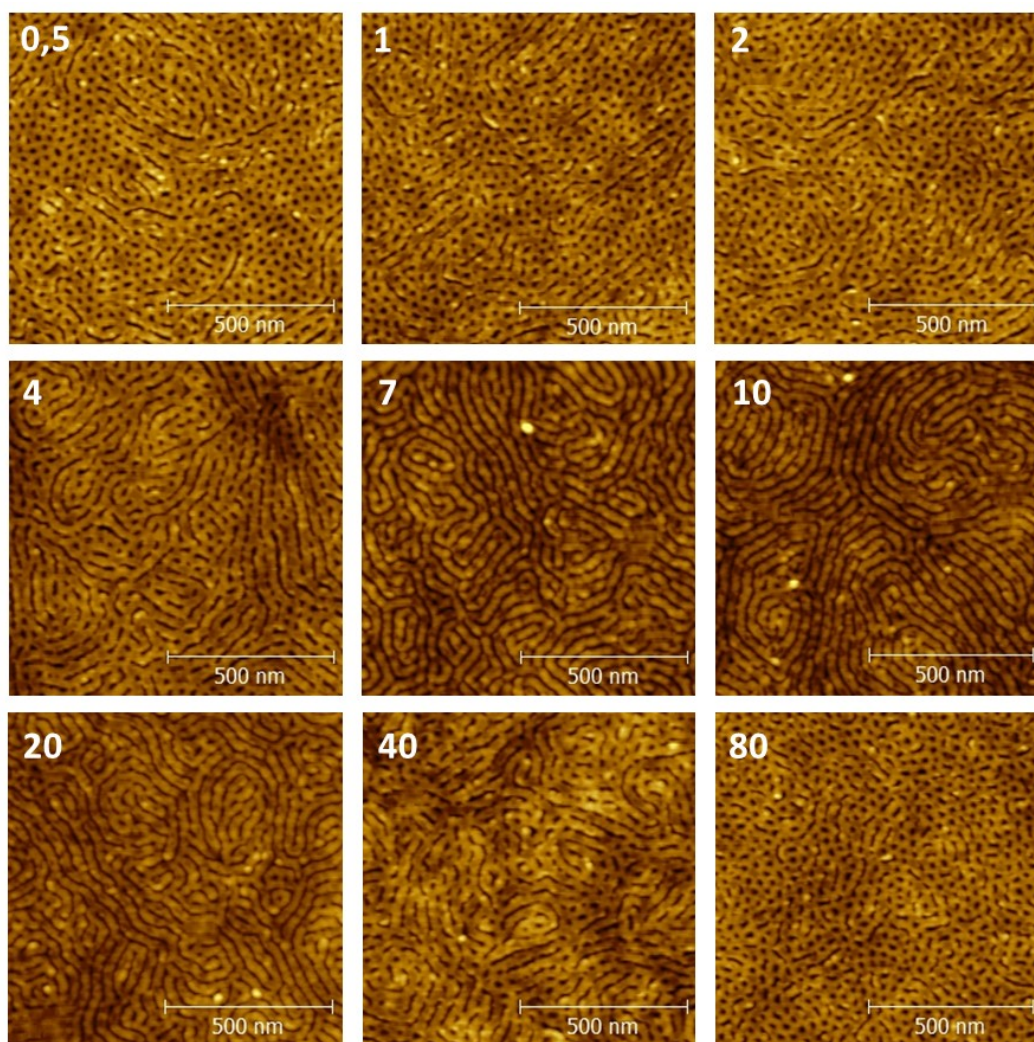


Figure A15. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(24k-9,5k)/CHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec illumination à 365 nm et dont les surfaces ont préalablement été plongées dans le méthanol pendant quelques minutes. Les vitesses de retrait sont indiquées en mm/min sur chaque image.

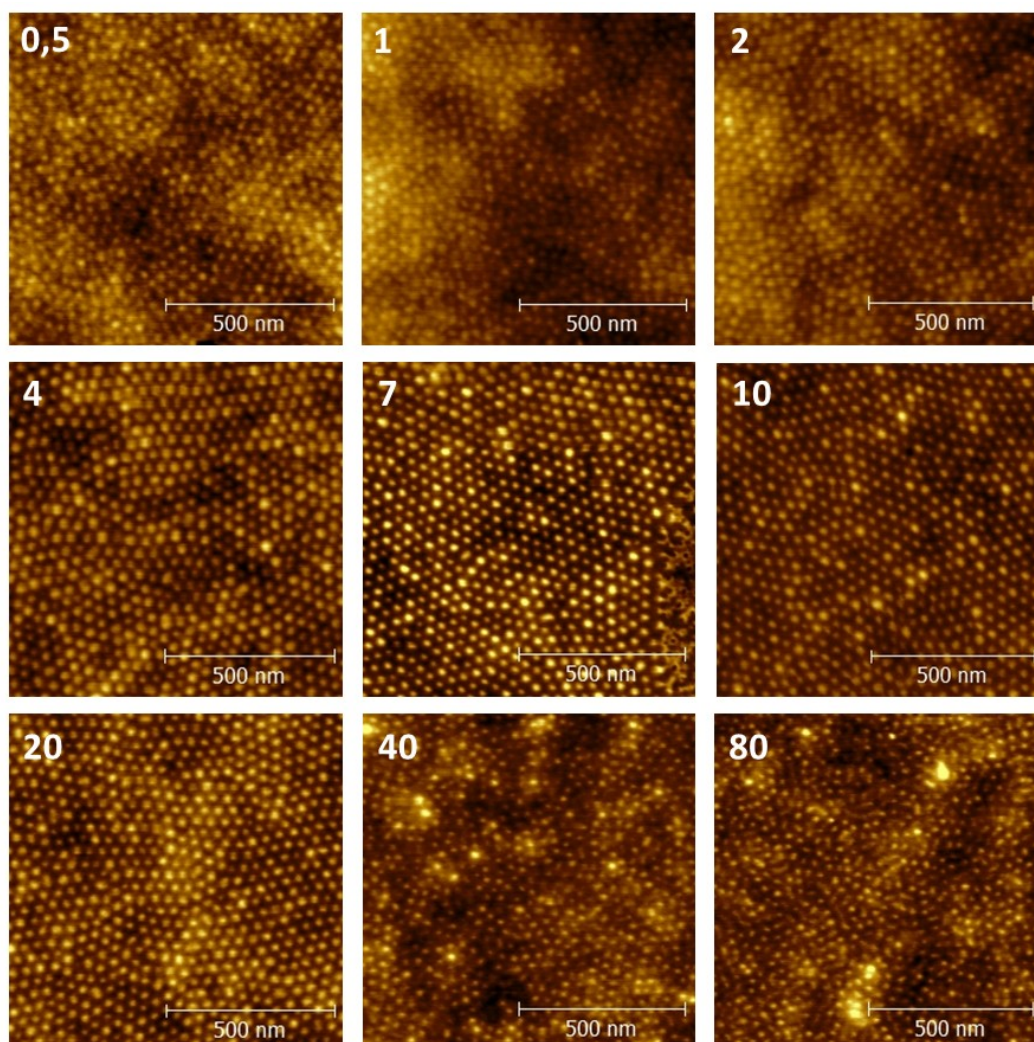


Figure A16. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(36,5k-16k) pur dans le THF (10 mg/ml en copolymère) sans illumination. Les vitesses de retrait sont indiquées en mm/min sur chaque image.

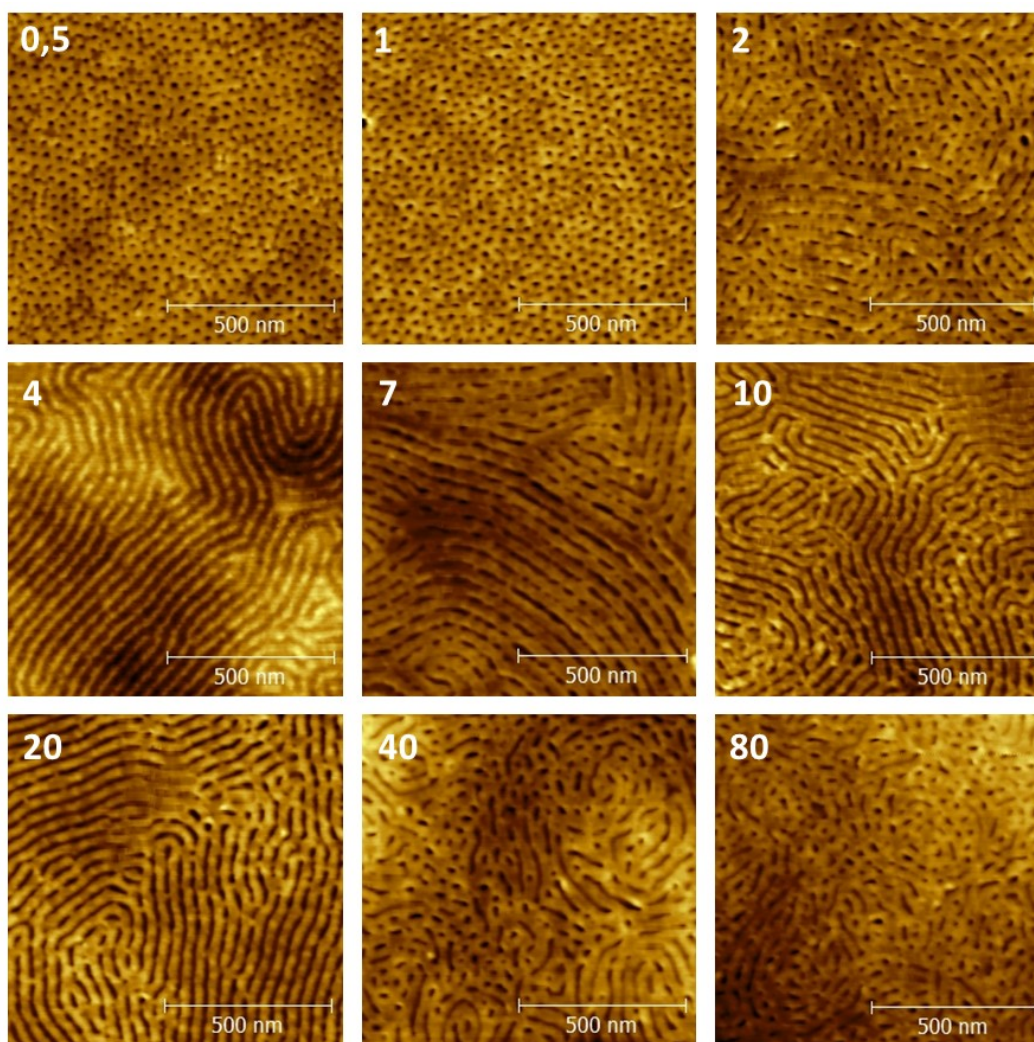


Figure A17. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) sans illumination et dont les surfaces ont préalablement été plongées dans le méthanol pendant quelques minutes. Les vitesses de retrait sont indiquées en mm/min sur chaque image.

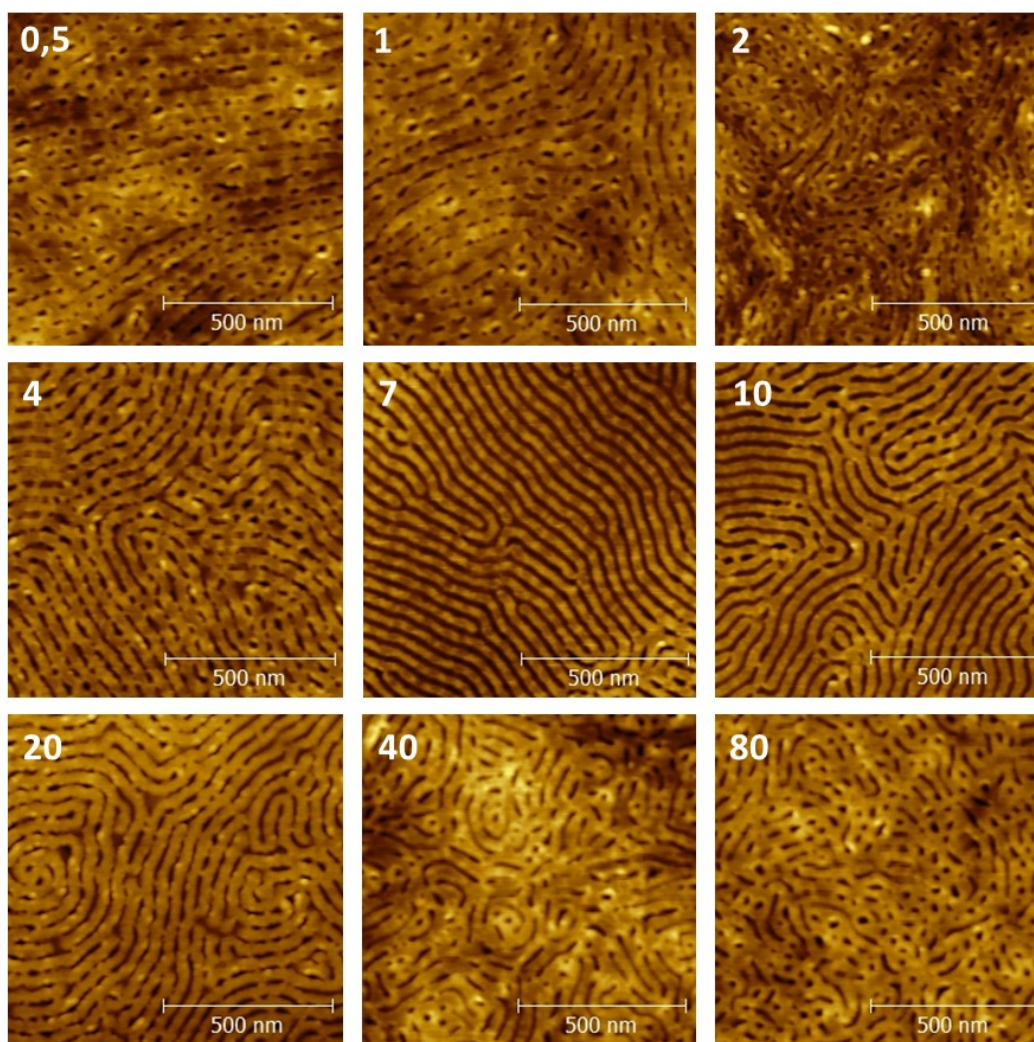


Figure A18. Images AFM topographiques de films minces trempés préparés à partir d'une solution de PS-P4VP(36,5k-16k)/BHAB_{0,25} dans le THF (10 mg/ml en copolymère) avec illumination à 365 nm et dont les surfaces ont préalablement été plongées dans le méthanol pendant quelques minutes. Les vitesses de retrait sont indiquées en mm/min sur chaque image.